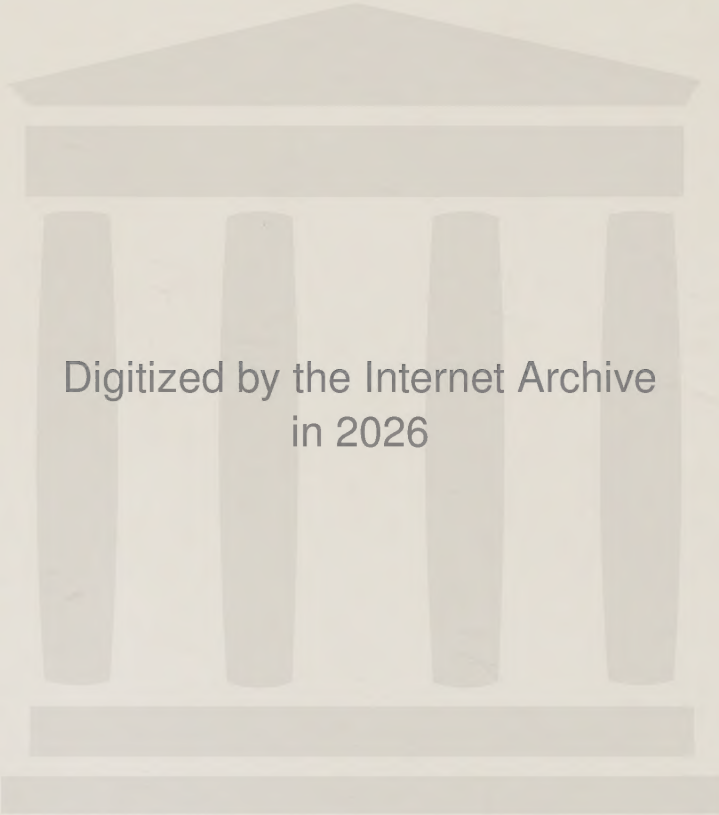


Tetrathiapentalendikationsalze

Waltraud Breimaier

Disbui. München

1988



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Tetrathiapentalendikationsalze

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Waltraud Breimaier
aus Landshut

1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Günther Szeimies

Zur Beurteilung eingereicht: 19. September 1988
Tag der mündlichen Prüfung : 24. Oktober 1988

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung und Aufgabenstellung	1
B	Allgemeiner Teil	16
1.	1,2-Dithiol-3-thione	16
1.1	Literaturübersicht	16
1.2	Synthese von Vorstufen für 1,2-Dithiol-3-thione	19
1.2.1	Synthese von Dithiocarbonsäurediamiden	19
1.2.2	Synthese der Ketenmercaptale 50b , 50c , 50e und 51	25
1.2.3	Alkylierung von Benzodiazepindithion 45	28
1.3	Oxidation von Dithiomalonamiden	31
1.3.1	1,2-Dithioliumsalze	31
1.3.1.1	Eigenschaften und spektroskopische Daten von 1,2-Dithioliumsalzen	34
1.3.2	Synthese von 1,2-Dithiol-3-thionen	43
1.4	Eigenschaften und spektroskopische Daten der 1,2-Dithiol-3-thione	49
1.4.1	Cyclovoltammetrie	49
1.4.2	Elektronenspektren	60
1.4.3	Massenspektren	70
1.4.4	¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektren	74
1.4.5	Röntgenstrukturanalyse von 60f	80
2.	Reaktionen von 1,2-Dithiol-3-thionen	85
2.1	Alkylierung von 60	85
2.1.1	Literaturübersicht	85
2.1.2	Synthese von 101c , e , f und 102	88
2.1.3	Eigenschaften und spektroskopische Daten der Trimethylenmethandikationsalze	89
2.1.3.1	Cyclovoltammetrie	89
2.1.3.2	Elektronenspektren	91
2.1.3.3	¹³ C-NMR-Spektren	94
2.1.4	Reaktionen der Trimethylenmethandikationsalze	95
2.1.4.1	Umsetzung mit Malononitril	95
2.1.4.2	Umsetzung mit Schwefelwasserstoff	98

2.2	Tetrathiapentalendikationsalze	105
2.2.1	Literaturübersicht	105
2.2.2	Oxidation von 60a,b	108
2.2.2.1	Röntgenstrukturanalyse von 123	120
2.2.3	Tetrathiapentalendikationsalze 80, 112 und 125	125
2.2.4	Eigenschaften und spektroskopische Daten der Tetrathiapentalendikationsalze	130
2.2.4.1	Cyclovoltammetrie	130
2.2.4.2	Elektronenspektren	131
2.2.4.3	¹³ C-NMR-Spektren	134
2.2.4.4	Röntgenstrukturanalyse von 124	136
3.	Reaktionen der Tetrathiapentalendikationsalze	141
3.1	Allgemeines	141
3.2	Versuche zur Synthese von 19	142
3.2.1	Schwefelung	142
3.2.2	Hydrolyse	144
3.2.3	Entalkylierung von 112	145
3.3	Umsetzung mit Malononitril	147
3.4	Umsetzung mit Hydrazin	147
4.	Alternative Synthesewege zu 19	149
4.1	Umsetzung der Ester 43 und 136	149
4.2	Umsetzung der Ketenmercaptale 139	150
C	Zusammenfassung	153
D	Experimenteller Teil	156
E	Literaturverzeichnis	177
F	Anhang	192
	Atomkoordinaten von 60f, 123 und 124	

Wenn nicht mehr Zahlen und Figuren
Sind Schlüssel aller Kreaturen,
Wenn die, so singen oder küssen,
Mehr als die Tiefgelehrten wissen,
Wenn sich die Welt in's freie Leben,
Und in die Welt wird zurück begeben,
Wenn dann sich wieder Licht und Schatten
Zu echter Klarheit werden gatten,
Und man in Märchen und Gedichten
Erkennt die ewgen Weltgeschichten,
Dann fliegt vor Einem geheimen Wort
Das ganze verkehrte Wesen fort.

Novalis

Für
Oma und Fritz

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1984 bis Januar 1988 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper

durchgeführt.

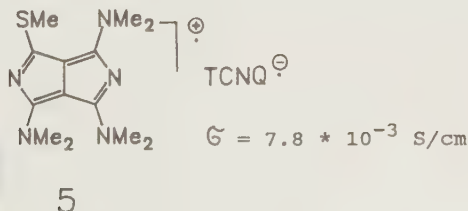
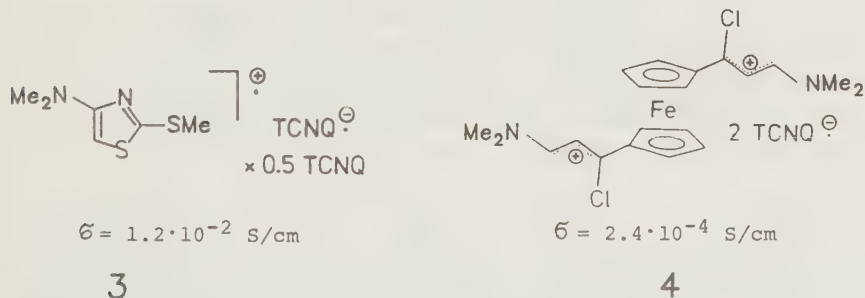
Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für die Überlassung dieses interessanten Themas, für das mir jederzeit entgegengebrachte Vertrauen sowie für vielfältige Anregungen und wertvolle Ratschläge.

An dieser Stelle möchte ich allen Mitgliedern des Instituts danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders danken möchte ich hierbei:

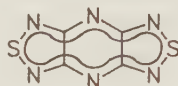
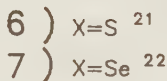
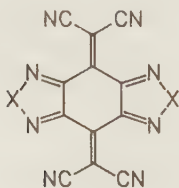
- Herrn Dr. H.-U. Wagner für die Durchführung der quantenmechanischen Rechnungen, deren kritischen Interpretation sowie für viele anregende Diskussionen.
- allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für das gute Arbeitsklima.
- Rita Kinzer, Ralph Schnall und Jörg Stehlin für ihre engagierte Mitarbeit im Rahmen ihrer Fortgeschrittenen-Praktika.
- Herrn C. Nether für die Unterstützung bei der Anfertigung der Formelbilder.
- Gustl für die nächtlichen Klebeaktionen.
- Sissi für die vielen Computer-Tips.




Aber auch Donoren, die sich nicht von 1 ableiten, erwiesen sich als geeignet für die Synthese leitfähiger Substanzen¹¹. Von Gompper und Mitarbeitern¹²⁻¹⁴ wurden zum Beispiel die Komplexe 3 - 5 beschrieben.



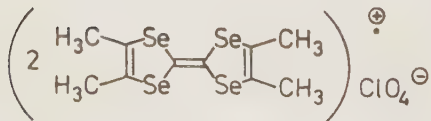
Der Variation des Akzeptors¹⁵⁻²⁰ sind dagegen enge Grenzen gesetzt. In jüngster Zeit wird den neuartigen Akzeptoren **6**²¹, **7**²² und **8**²³ großes Interesse entgegengebracht.



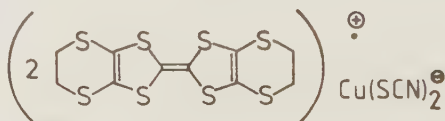
Die Thiadiazolringe in **6** und **8** spielen eine wichtige Rolle. Durch intermolekulare Wechselwirkung zwischen den S- und N-Atomen kommt es zur zwei- bzw. dreidimensionalen Vernetzung. **6** und **8** sollten sich zur Herstellung von Verbindungen mit hoher, mehrdimensionaler Leitfähigkeit eignen.

Nicht zuletzt wurde die Forschungstätigkeit über organische Leiter auch durch das von *Little*²⁴ vorgeschlagene Modell eines organischen Raumtemperatur-Supraleiters stimuliert.

Supraleitung in organischen Verbindungen wurde erstmals von *Jerome* und *Ribault* nachgewiesen²⁵. **9** zeigte als erste organische Verbindung Supraleitung unter Normaldruck bei einer Sprungtemperatur $T_C = 1.2 \text{ K}$ ^{9c,26}. Die höchste bisher bekannte Sprungtemperatur konnte am Komplex **10** mit $T_C = 10.4 \text{ K}$ ²⁷ gemessen werden.



9



10

An dieser Stelle sei erwähnt, daß bei anorganischen Substanzen inzwischen Sprungtemperaturen von 93 K²⁸ gemessen wurden. Für ihre bahnbrechende Entdeckung der Supraleitfähigkeit in einem Ba-La-Cu-Oxid nahe 30 K erhielten *Bednorz* und *Müller*²⁹ 1987 den Nobelpreis für Physik.

Besonderes Interesse fanden in den letzten Jahren polymere Leiter^{30,31}, vor allem seit man erkannte, daß durch Dotierung (partielle Oxidation/Reduktion) zum Teil drastische Steigerungen der Leitfähigkeit erzielt werden können.

Eine Sonderstellung unter den polymeren Leitern nimmt das Polyschwefelnitrid (SN)_x **11** ein, dessen Leitfähigkeit bis nahe zum absoluten Nullpunkt metallisch bleibt und bei 0.33 K in Supraleitfähigkeit übergeht³². Der wichtigste Vertreter leitfähiger konjugierter Polyene ist das Polyacetylen^{33a}. Mit AsF₅ dotierte Polyacetylene **12**^{33b,c} weisen ähnliche Leitfähigkeiten wie Kupfer auf.



11

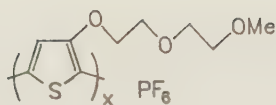
$$\sigma: 2 \cdot 10^3 \text{ Scm}^{-1}$$



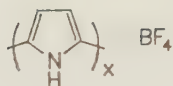
12

$$\sigma: 1.5 \cdot 10^5 \text{ Scm}^{-1}$$

Die Unbeständigkeit von dotiertem Polyacetylen beeinträchtigt jedoch seine Einsatzmöglichkeiten. Polymere heterocyclische Systeme, wie zum Beispiel Polythiophen **13**³⁴ und Polypyrrol **14**³⁵ sind dagegen im oxidierten Zustand gegenüber Luft und Wasser weitgehend beständig. **13** zeigt außerdem gute Löslichkeit³⁴ in organischen Lösungsmitteln. Die ausgezeichnete Leitfähigkeit von Polyacetylen **12** wird jedoch nicht erreicht.



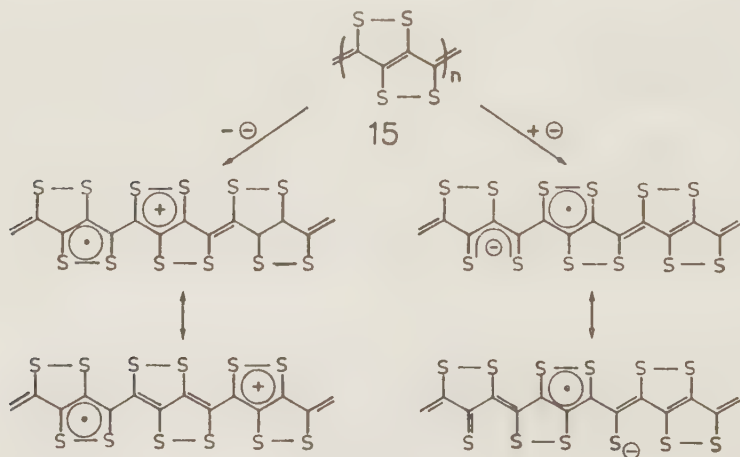
13

 $\sigma: 1 \cdot 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ 

14

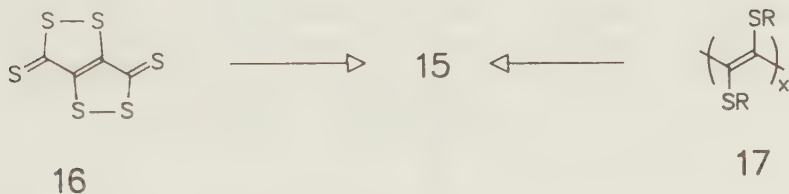
 $\sigma: 1 \cdot 10^3 \text{ Scm}^{-1}$

Eine Möglichkeit, Polyacetylen zu stabilisieren, wurde von Fanghänel³⁶ vorgeschlagen. Polymeres [1,2]-Dithiolo-(1,2)dithiol-bis-yliden **15**, das als Polykohlenmonosulfid³⁷ $(\text{CS})_x$ aufzufassen ist, läßt im dotierten Zustand hohe elektrische Leitfähigkeit erwarten³⁸. Nach Ansicht der Autoren⁴⁹ können die leicht polarisierbaren Schwefelatome über ihre p,d-Orbitale miteinander in Wechselwirkung treten und bei Dotierung die Ladung intra- und auch intermolekular delokalisieren (s. Schema 1). Diese Annahme wird auch durch quantenchemische Rechnungen gestützt³⁸.



Schema 1: Struktur und Redoxverhalten von **15**.

Versuche, **15** ausgehend von dem 1,2-Dithion **16**^{36,39} bzw. von den Peralkylthio-polyacetylenen **17**⁴⁰ zu synthetisieren, blieben bisher erfolglos.

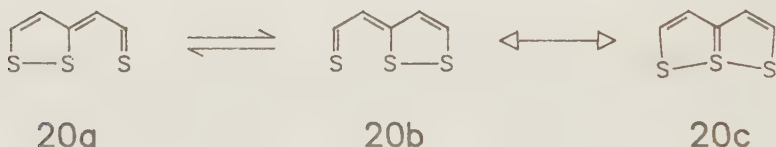


Wudl^{5,41} schlägt das Oktathia-quinodimethan **18** als einen idealen Donor für organische Metalle vor. Die periphere Anordnung einer Vielzahl von Schwefelatomen läßt eine erhöhte Wechselwirkung im Kristall von **18** erwarten und somit eine hohe metallische Leitfähigkeit über einen großen Temperaturbereich⁶. Ferner sollte **18** in geschichteter Struktur eine verstärkte Orbitalüberlappung ausbilden können. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für Supraleitfähigkeit⁴².

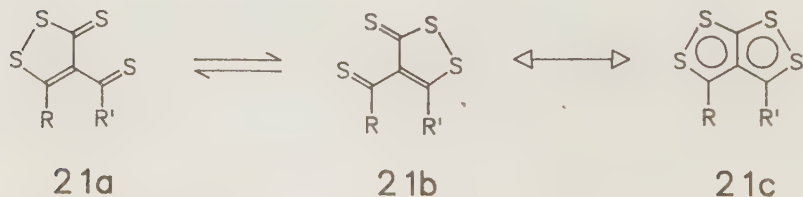


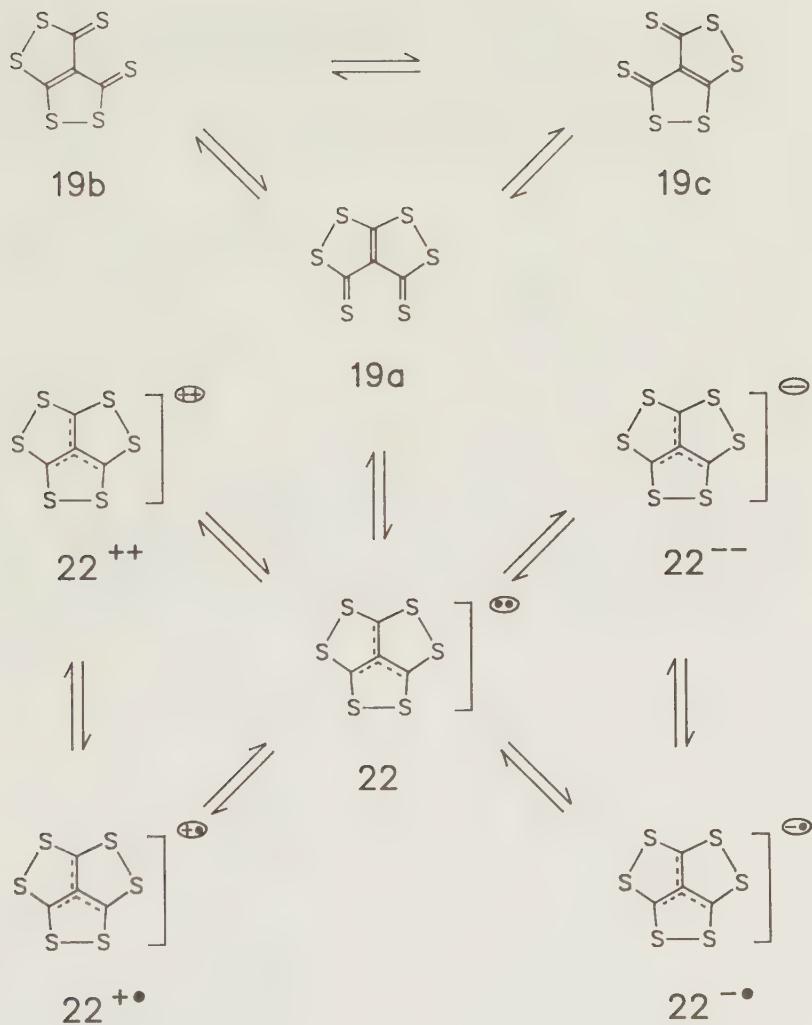
Die Synthese von **18** sollte durch Entschwefelung über das 1,2-Dithion **19**, einem Isomeren von **16**, möglich sein⁵. 1,2-Dithiolo[3,4-c]-1,2-dithiol **19**⁵ stellt ebenfalls ein interessantes Synthesziel dar.

19 zeigt die Möglichkeit einer dreifach entarteten Valenztautomerie (s. Schema 2: **19a-c**). Nach Gleiter und Calzaferri⁴³ sollte für **19** Bindungs-Nichtbindungs-Resonanz⁴⁴ beobachtet werden, wie sie erstmals an 1,6,6a S^{IV}-Trithiapentalenen **20**⁴⁵ diskutiert wurde. Entweder liegt **20** in einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht als C_s-symmetrische Valenztautomere **20a** und **20b** oder als C_{2v}-symmetrische bicyclische Struktur **20c** vor. Ein eindeutiger Strukturbeweis konnte bis jetzt nicht erbracht werden⁴⁶⁻⁴⁸.



Im Kristall zeigen solche Systeme weitgehend lineare Anordnung der drei Schwefelatome. Die S-S-Abstände sind meist exakt oder ungefähr gleich groß ($R_{S-S} = 2.36-2.43$ Å), im Durchschnitt jedoch größer als eine S-S-Einfachbindung ($R_{S-S} = 2.0-2.1$ Å)⁴⁹. Sie zeigen ferner einen erheblich kürzeren Abstand als die Summe zweier S-S van der Waals-Radien ($R_{S...S} = 3.7$ Å)⁴⁹. Diese ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse entsprechen einer Delokalisierung einer σ -Bindung zwischen den drei Schwefelzentren und werden in der Literatur als "no-bond-through-space" Wechselwirkungen beschrieben. "No-bond"-Resonanz sollte nach MNDO-Rechnungen⁴³ auch das zu **19** strukturverwandte 1,2-Dithiol-3-thion ($R, R' = H$) **21**⁵⁰ zeigen.



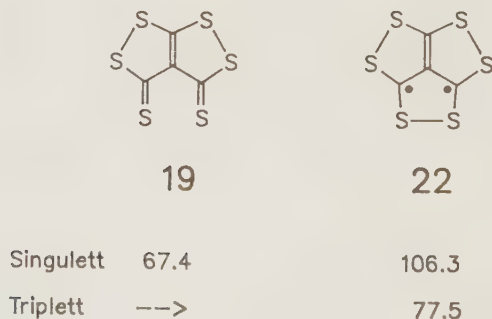


Schema 2: Struktur und Reaktionsverhalten der Tetrathia-
pentalene 19 bzw. 22

Brown und Mitarbeiter⁵⁰ konnten für R,R' = p-Tolyl mit Hilfe von ¹H-NMR-Untersuchungen das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen **21a** und **21b** nachweisen. Die Methylprotonen im ¹H-NMR-Spektrum geben Anlaß zu zwei Singulett. Die Röntgenstrukturanalyse⁵¹ bestätigt ferner die unsymmetrische Struktur (**21a** bzw. **21b**). **21** ist somit keine Verbindung mit "no-bond"-Resonanz (**21b** $\longleftrightarrow$ **21c**).

Für **19** läßt sich eine weitere Strukturvariante formulieren. Wie in Schema 2 gezeigt, könnte es auch als Hexathia-trimethylenmethan-diradikal **22** vorliegen.

Nach MNDO-Rechnungen⁵² sollte **22** im Singulettzustand eine unsymmetrische Struktur (C_{2v}) besitzen; eine D_{3h}-Struktur ist um ca. 39 kcal energetisch ungünstiger (s. Schema 3). Im Triplettzustand ist es umgekehrt: hier führt die Geometrieoptimierung von unsymmetrischen Strukturen zur symmetrischen D_{3h}-Struktur, die das einzige Minimum auf der Triplett-Potentialfläche darstellt. Da ferner ein Triplettzustand **22** nur ca. 10 kcal gegenüber einem Singulettzustand **19** benachteiligt ist⁵², sollte ein delokalisiertes Trimethylenmethan-Diradikal **22** eventuell experimentell erreichbar sein.

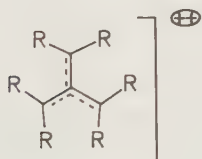


Schema 3: Bildungswärmen nach MNDO/CI (Kcal/Mol)

Stabile donor-akzeptorsubstituierte Trimethylenmethane wurden von Gompper und Mitarbeitern⁵³ beschrieben. So erhielt zum Beispiel Schelble^{53c} bei der Umsetzung des elektronenreichen Tetrakisdimethylamino-allens mit Diazomalonester den stabilen, kristallisierten 1,3-Dipol **23**.

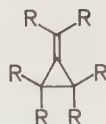


Die Reduktion von Y-förmigen Dikationen des Typs **24** und **25** sollte sich zur Synthese stabiler Trimethylenmethan-Diradikale eignen. Wie MNDO-Rechnungen^{54a,55} zeigen, findet bei den mercapto- und aminosubstituierten Trimethylenmethanen **24** und **25** ein Ringschluß zu den entsprechenden Methylenecyclopropanen⁵⁶ **26** nicht statt (s.Schema 4).

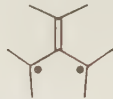
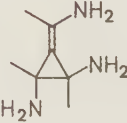
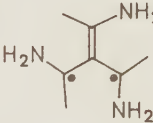
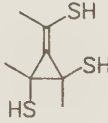
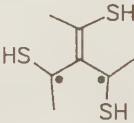
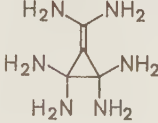
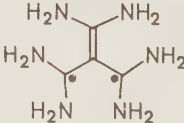
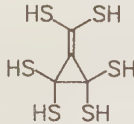
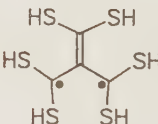


24 : R = -SR

25 : R = -NR₂

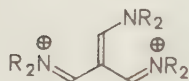
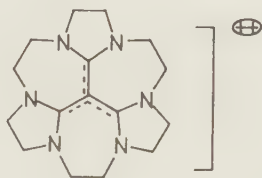
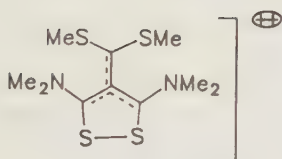
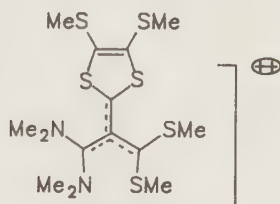
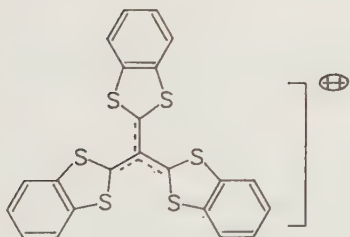
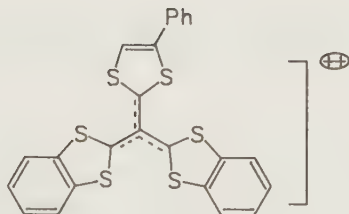


26

	Singulett		Singulett	Triplett	ΔE
	39.6		88.6	53.3	35.3
	72.0		92.3	63.3	29.0
	55.5		89.0	57.0	22.0
	104.7		175.0	151.3	23.7
	83.0		127.5	98.1	29.4

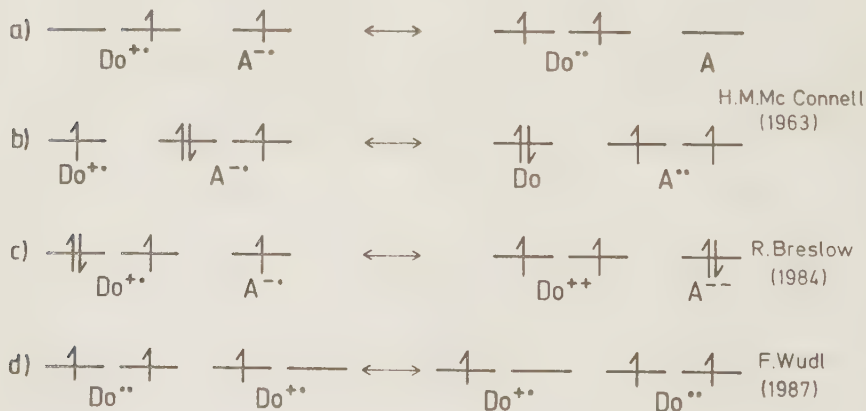
Schema 4: Bildungswärmen nach MNDO/CI (Kcal/Mol)

Für die Herstellung stabiler Trimethylenmethan-Diradikale kommen die synthetisch einfach zugänglichen Y-stabilisierten Dikationen 27 - 32 in Frage.

27⁵⁷28⁵⁸29⁵⁹30¹²31⁶⁰32⁶⁰

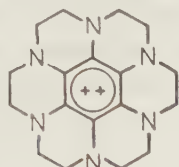
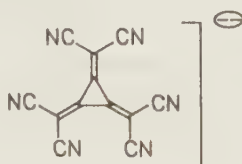
So zeigt die elektrochemische Reduktion von **31** und **32** zwei reversible Reduktionsstufen⁶⁰, entsprechend dem Auftreten eines stabilen Diradikals. **31** und **32** sind also potentielle Vorstufen zur Synthese stabiler Trimethylenmethan-Diradikale.

Nicht-Kekulé-Systeme⁶¹ mit Triplett-Grundzustand wie Trimethylenmethane⁶² gewinnen im Zusammenhang mit der Frage nach organischen Ferromagneten⁶³⁻⁶⁵ immer mehr an Bedeutung. Nach McConnell's Voraussage⁶⁶ kann durch intermolekulare Wechselwirkung eine Stabilisierung eines Triplettzustandes in einem kettenförmigen Salz ...D⁺·A⁻·D⁺·A⁻... dadurch erfolgen, daß neutrale Triplett-diradikale (Do^{··} bzw. A^{··}) mit Singulettionen (A bzw. Do) kombinieren. Die Stabilisierung dieses Systems erfolgt durch Mesomerie im Sinne einer Ladungsübertragung (s. Schema 5: a und b).

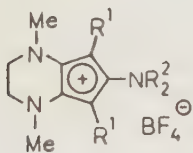
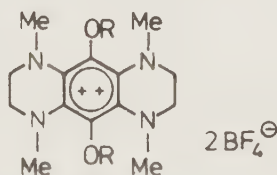


Schema 5: Modelle für die Stabilisierung ferromagnetischer Kopplung.

Breslow⁶⁷ hat die McConnell-Theorie auf ionische Triplettmoleküle übertragen (s. Schema 5: c). Das "wheel"-Dikation **33**⁶⁸, das einen Triplettgrundzustand aufweist, zeigte mit **36** als Gegenion allerdings Antiferromagnetismus⁶⁹.

**33****36**

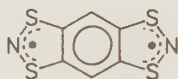
Analog sollten sich die von Gompper und Mitarbeitern hergestellten "antiaromatischen" (4n)π-Elektronensysteme, wie die stabilen Cyclopentadienylkationen **34**⁷⁰ und Benzoldikationderivate **35**⁷¹, als Bausteine für Ferromagneten nach dem Breslow-Modell eignen.

**34****35**

Erst kürzlich wurde der erste organische Ferromagnet entsprechend dem Modell von McConnell/Breslow beschrieben, nämlich der Komplex aus Decamethylferrocen und TCNE⁷².

Wudl⁶⁴ hat ein drittes Modell entwickelt, bei dem ein neutraler Donor als Triplett-diradikal ($\text{Do}^{\cdot\cdot}$) mit einem Akzeptor, als Radikalkation ($\text{Do}^{\cdot+}$), abgeleitet vom selben Donor, kombiniert wird (s. Schema 5: d). Wudl ist der Ansicht, daß solche Systeme sowohl

Ferromagnetismus, als auch elektrische Leitfähigkeit zeigen sollten und bezeichnet sie als "ferromagnetic organic metals" (FOM)⁶⁴. Wichtigste Voraussetzung für ein FOM sind monomere, stabile Donor-diradikale mit einem Triplettgrundzustand. Systeme mit radikalischen [-S-N-S-]-Gruppierungen sollten als Donoren^{11e} diese Anforderungen erfüllen. Von 37 konnte Wudl nur das Dimere erhalten. Monomeres Benzobisdithiazoldiradikal (BBDT) 37⁶⁴ läßt zudem einen Singulettgrundzustand erwarten und kommt als neuer Donor nach Wudl nicht in Frage.



37

Nach den schon erwähnten MNDO-Rechnungen⁵² sollte für ein schwefelstabilisiertes Trimethylen-Diradikal 22 ein Triplettgrundzustand erreichbar sein (s.Schema 3). 22 käme demnach als idealer Donor im Hinblick auf organische Ferromagneten nach Wudl⁶⁴ in Betracht. Als stabiles neutrales Diradikal wäre 22 ferner zum Aufbau neutraler organischer Metalle von Interesse.

Ein einfacher Zugang zu γ -stabilisierten Aromaten⁷³⁻⁷⁵ 22⁺⁺ und 22⁻⁻ (14 π -/18 π -Elektronen) sollte durch Oxidation bzw. Reduktion von 22 möglich sein (s.Schema 2). Eine nähere Untersuchung von 22⁺⁺ wäre auch deshalb interessant, weil für den Trimethylenmethan-Grundkörper, den Alkyl- und Phenylderivaten keine γ -aromatische Stabilisierung gefunden worden ist⁷⁶.

Kristallines 22 sollte durch Komproportionierung von Radikalkation 22⁺• und Radikalanion 22⁻• synthetisierbar sein⁵.

Tetrathiapentalen 19 bzw. 22 (s.Schema 2) stellt aus den angeführten Gesichtspunkten ein sehr interessantes Synthesziel dar.

Aufgabe dieser Arbeit war es,

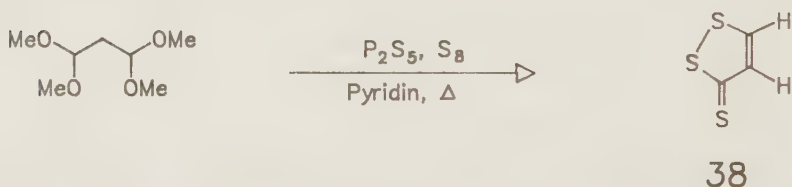
- schwefelsubstituierte Y-förmige Dikationen zu synthetisieren,
- ihr Redoxverhalten, sowie
- die S-S-Bindungsverhältnisse im Hinblick auf mögliche "no-bond"-Resonanz zu untersuchen,
- ausgehend von den schwefelsubstituierten Y-förmigen Dikationen die *Tetrathiapentalene* **19** bzw. **22** zu synthetisieren.

B Allgemeiner Teil

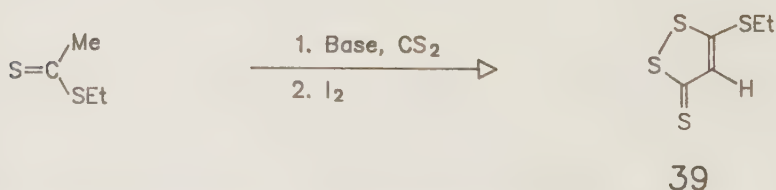
1. 1,2-Dithiol-3-thione

1.1. Literaturübersicht

Eine einfache Synthese für das unsubstituierte 1,2-Dithiol-3-thion (**38**) wurde von *Behringer*⁷⁷ beschrieben. **38** ist in guten Ausbeuten (66-78%) aus dem käuflichen Malondialdehyd-tetramethylacetal mit Phosphorpentasulfid und Schwefel in Pyridin zugänglich.

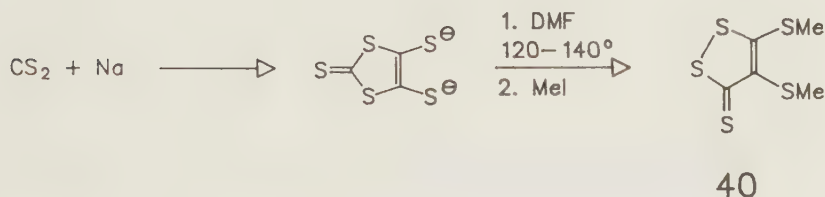


Hartke^{78b} stellte ausgehend von Dithioessigsäure-ethylester mit Kalium-tert-butylalkoholat, Schwefelkohlenstoff und anschließender Oxidation mit Iod 5-Ethylthio-1,2-dithiol-3-thion (**39**) in 85% Ausbeute her.

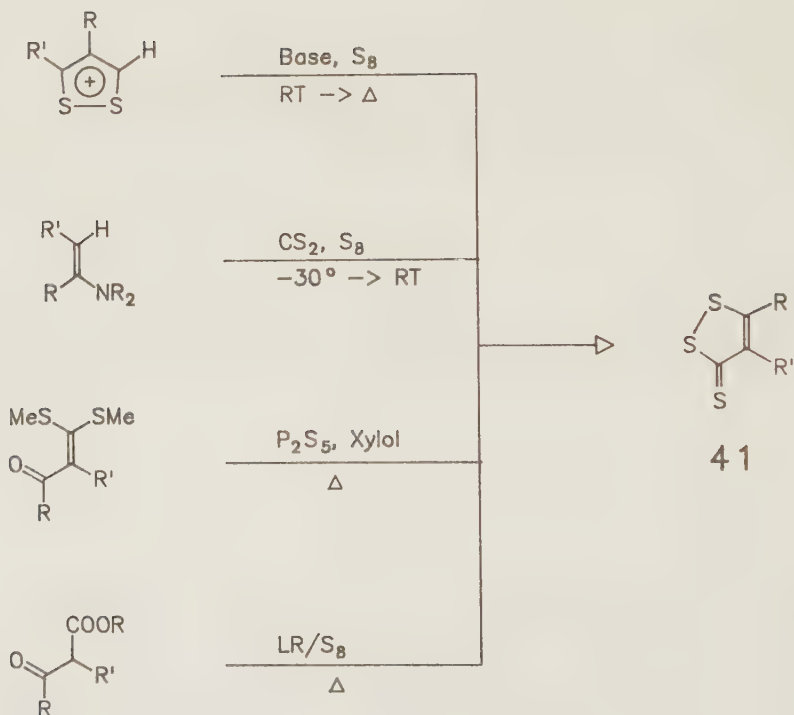


Setzt man Schwefelkohlenstoff mit Natrium oder Kalium um und erhitzt das Reaktionsgemisch anschließend auf 120-140°C in Di-

methylformamid, so erhält man nach Aufarbeitung mit Methyliodid oder Dimethylsulfat 4,5-Bis(methylthio)-1,2-dithiol-3-thion (**40**) in 30% Ausbeute. Die thermische Trithiondithiolat-Umlagerung des primär gebildeten Isotrithions in das thermodynamisch begünstigte Trithion **40** wurde von Hoyer⁷⁹ beschrieben und ist auf die Alkalimetallsalze des Isotrithion-4,5-dithiolats beschränkt.

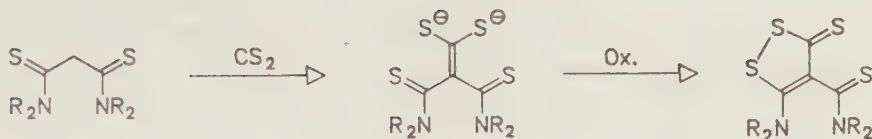


Nur wenige der vielen Synthesen für mono- und disubstituierte 1,2-Dithiol-3-thione **41** sind allgemein anwendbar⁸⁰. Nach *Klingsberg*^{81a}, *Lüttringhaus*^{81b}, *Mayer*^{81c} und *Vialle*^{81d} sind eine Vielzahl substituiertes 1,2-Dithiolthione **41** in guten Ausbeuten durch Schwefelung von 1,2-Dithioliumsalzen mit elementarem Schwefel in Pyridin unter Zusatz von Base unter milden Bedingungen erhältlich (s. Schema 6). Ein weiterer einfacher Zugang zu **41** ist die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel auf Enamine⁸². *Gompper* und Mitarbeiter^{82b} zeigten, daß unsubstituierte cyclische Enamine mit 5-, 6- und 7-Ringen nach dieser Methode über 1,4-Dipole als Zwischenstufe zu **41** reagieren. Brauchbare Ausbeuten an **41** erhielten *Vialle* und Mitarbeiter⁸³ durch Umsetzung der Oxoketenmercaptale mit Phosphorpentasulfid in siedendem Xylol. β -Ketocarbonsäureester lassen sich in einer Mischung aus Lawesson-Reagens (LR)⁸⁴ und Schwefel quantitativ in die 1,2-Dithiolthione **41** überführen⁸⁵ (s. Schema 6).



Schema 6: Allgemeine Synthesemethoden für 1,2-Dithiolthione 41.

Ein einfacher Zugang zu neuen 4,(5)-substituierten 1,2-Dithiol-3-thionen sollte die Umsetzung der methylenaktiven Dithiomalonsäurediamide mit Schwefelkohlenstoff und anschließende Oxidation der Dithiocarboxylate darstellen (s. Schema 7).



Schema 7: Dithiocarboxylierung von Malondithioamiden

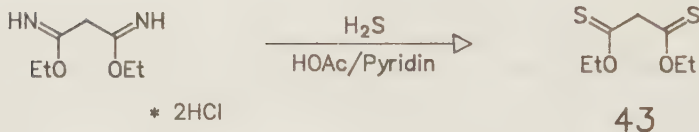
1.2. Synthese von Vorstufen für 1,2-Dithiol-3-thione

1.2.1 Synthese von Dithiocarbonsäurediamiden

Die sekundären Dithioamide **42a**⁸⁶ und **42b**^{87a} (s. Schema 8) lassen sich durch direkte Schwefelung der entsprechenden Malonamide mit Phosphorpentasulfid in Toluol oder Xylol in ca. 30% Ausbeute synthetisieren. Barnikow und Mitarbeiter^{87b} erhielten durch Addition von Isothiocyanaten an Natriumacetylaceton in wasserfreiem Ethanol **42a** und **42b** in guten Rohausbeuten. Bei der Aufarbeitung durch Umkristallisation verringerten sich die Ausbeuten drastisch (7-10%). Mit Lawesson-Reagens (LR) anstelle von Phosphorpentasulfid als Schwefelungsreagens in Toluol konnten die Ausbeuten an **42a** und **42b** auf 60% gesteigert werden.

Die direkte Schwefelung tertiärer Malonamide ist für die Synthese der entsprechenden Dithiomalonamide nicht anwendbar. Nach der Pinner-Synthese⁸⁸ erhält man aus Malononitril mit 2 Mol wasserfreiem Ethanol durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff das entsprechende Diimidsäurediethylester-dihydrochlorid.

Die in annähernd quantitativer Ausbeute ablaufende Thiolyse des Diimidsäureesters mit Schwefelwasserstoff in Eisessig/Pyridin zu **43** beschrieb *Hartke*^{78b}. In eigenen Versuchen konnte diese Ausbeute nicht erzielt werden. Dithiomalonsäurediethylester (**43**) wurde nach der von *Hartke* beschriebenen Methode in schwankenden Ausbeuten von maximal 50% isoliert. Auf dem gleichen Syntheseweg in Pyridin mit Schwefelwasserstoff erhielt *Barnikow*^{78a} **43** in 45% Ausbeute.



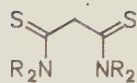
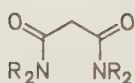
Mit einem Überschuß an Piperidin stellten *Hartke* und Mitarbeiter^{78b} aus **43** das Dithiomalonsäuredipiperidid (**42c**) her (s. Schema 8). Auf dem gleichen Syntheseweg wurden die tertiären Dithioamide **42d-f** in 40-50% Ausbeute gewonnen (s. Tabelle 1). **42e** wurde bereits von *Brähler*^{89a} und *Viehe*^{89b} aus Allylverbindungen bzw. aus Aceton in einer *Willgerodt-Kindler*-Reaktion in bis zu 50% Ausbeute erhalten (s. Schema 8). Die Thiolyse des 1,3-Dichlorvinamidiniumsalzes mit Schwefelwasserstoff zu **42f** wurde von *Viehe*^{90a} beschrieben (s. Schema 8). Wesentlich schlechtere Ausbeuten (12%) an **42f** erhielt eine amerikanische Forschergruppe^{90b} bei der Umsetzung des Tetramethylmalonamids mit Phosphorpentasulfid.

In Tabelle 1 wurden auch literaturbekannte Malondithioamide aufgenommen, sofern spektroskopische Daten in der Literatur unvollständig beschrieben sind.

Tabelle 1: Spektroskopische Daten von 42 und 46

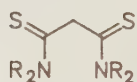
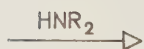
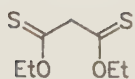
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) / [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [log ϵ]
42a	3.14 d 6H, NCH_3 4.13 s 2H, CH_2 8.35-9.12 bs 2H, NH	3185 NH 1554 1458 1376 1194	347 (3.22) 331 (3.15) 261 (4.32) 216 (3.82)
42b	4.28 s 2H, CH_2 7.10-7.48 m 6H, Ar-H 8.00-8.13 m 4H, 10.41-10.88 bs 2H, NH	3194 NH 1597 1521/1457 1398 1118	387 299 218 qual.
42c	1.55-1.86 m 12H, β -, δ -Pip 3.69-3.98 m 4H, α -Pip 4.13-4.33 m 4H, 4.36 s 2H, CH_2	1505/1489 1465/1437 1286/1258 1143/1134	287 (4.44) 214 (3.40) qual.
42d	1.87-2.30 m 8H, β -Pyr 3.67-4.07 m 8H, α -Pyr 4.20 s 2H, CH_2	1490/1442 1258/1206 1163	277 (3.49) 215 (3.23)
42e	3.68-4.05 m 12H, Morph 4.23 s 2H, CH_2 4.35 m 4H, Morph	1496/1437 1275/1228 1113	349 (2.32) 284 (4.41)
42f	3.33 s 6H, NMe_2 3.43 s 6H, NMe_2 4.30 s 2H, CH_2	1539/1512 1395 1278/1266 1119/1100	275 261 218 qual.
46	3.80 s 2H, CH_2 8.43-9.67 bs 4H, NH_2 d $_6$ -DMSO	3321 NH 1629 1447	445 357 268 213 qual.

Benzodiazepindion 44, ein cyclisch fixiertes tertiäres Malonamid, sollte sich durch direkte Schwefelung in das Benzodiazepindithion 45 überführen lassen. 44, das durch Kondensation von Malonsäuredimethylester mit o-Bismethylphenylendiamin in guten Ausbeuten erhältlich ist, läßt sich mit (LR) in siedendem Pyridin in hoher Ausbeute zu 45 schwefeln (spektroskopische Daten s. Tabelle 2).



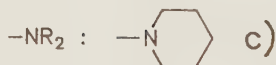
42

 $-\text{NR}_2 :$ $-\text{NHMe}$ a)

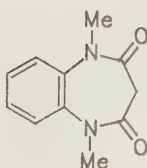
 $-\text{NHPh}$ b)


43

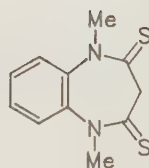
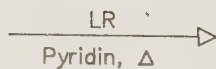
42



Schema 8: Synthese von Dithiomalonamiden



44

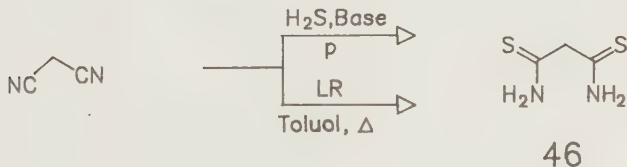


45

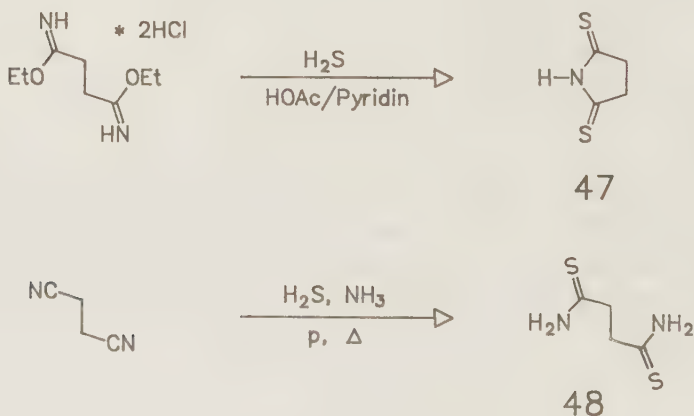
Tabelle 2: Spektroskopische Daten von 44 und 45

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) $\checkmark$ [cm^{-1}]	UV/Vis (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
44	3.30–3.40 m, 8H, NCH_3 CH ₂ 7.25 s, 4H, Ar.-H	1675 1508 1386 807, 792	222 (4.59) 282 (3.40)
45	3.78 s, 6H, NCH_3 3.80 AB, 1H, 4.63 AB, 1H, CH ₂ $J_{\text{AB}} = 12\text{Hz}$ 7.29 s, 4H, Ar.-H	1472 1430 1383 1211 770	251 (4.23) 272 (4.65) 305 (3.25) 368 (3.45)
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]		
	195.85 s, C-2,4 138.88 s, C-5a,9a 127.30 d, C-7,8 122.73 d, C-6,9 62.30 dd, C-3 44.01 q, NCH_3		

Von der Synthese des Dithiomalonamids 46 berichteten *Schmidt*^{91a} und *Jensen*^{91b}. So isolierten sie 46 durch Thiolyse von Malononitril in Gegenwart von Ethylat in Pyridin/Diethylaminoethanol bei 0°C im Autoklaven in bis zu 60% Ausbeute. Einfacher und in konstant guten Ausbeuten konnte 46 durch direkte Schwefelung des Malonamids mit (LR) in Toluol erhalten werden.

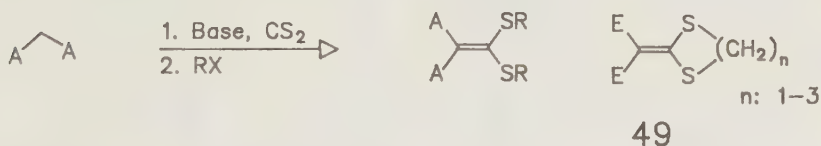


Die nächst höheren Homologen in der Reihe der Dithioamide, die Bernsteinsäuredithioamide, sind nicht über die *Pinner-Synthese*⁸⁸ zugänglich. Bernsteindiimidsäurediethylester-dihydrochlorid⁹² reagiert unter den zur Synthese von Thionester üblichen Reaktionsbedingungen in Pyridin mit Schwefelwasserstoff in hoher Ausbeute zu Dithiosuccinimid (47). Diese unerwünschte Ringschlußreaktion tritt erst bei vier und mehr Methylengruppen zwischen den beiden terminalen Imidsäureestergruppen in den Hintergrund⁹². Der Ringschluß zu 47 während der Thiolyse unterbleibt, wenn man die Tetramethylbernsteindiimidsäure-diethylester-bistetrafluoroborate einsetzt. Bernsteinsäuredithioamid 48 ist nach *Erlenmeyer* und Mitarbeitern⁹³ durch Umsetzung von Bernsteinsäuredinitril mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak im Autoklaven in schwankenden Ausbeuten erhältlich.

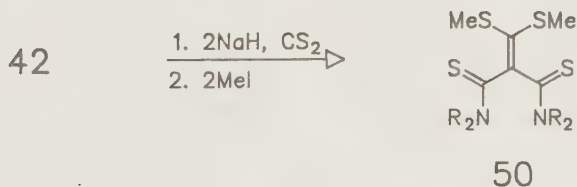


1.2.2 Synthese der Ketenmercaptale 50b, 50c, 50e und 51

Gompper und Mitarbeiter⁹⁴ sowie Jensen⁹⁵ zeigten an einer Reihe von Beispielen, daß methylenaktive Verbindungen unter Baseneinwirkung mit Schwefelkohlenstoff und nachfolgender Alkylierung der Dithiocarbonsäuredianionen zu Ketenmercaptalen umgesetzt werden können. Diese stellen wertvolle Zwischenprodukte für Heterocyclensynthesen dar^{83,96}. In einer Patentschrift⁹⁷ wird die Verwendung der cyclischen Ketenmercaptale **49** als Fungizide oder Pharmaka vorgeschlagen.



Die Dithioamide **42b,c,e** ließen sich nach dem gleichen Reaktionsprinzip mit Schwefelkohlenstoff glatt dithiocarboxylieren. Für die Deprotonierung von **42b,c,e** erwiesen sich Kalium-tert.-butylalkoholat und Natriumhydrid als geeignet. Die entstandenen Ketenmercaptale **50b,c,e** ließen sich in ca. 30% Ausbeute isolieren (spektroskopische Daten s. Tabelle 3).



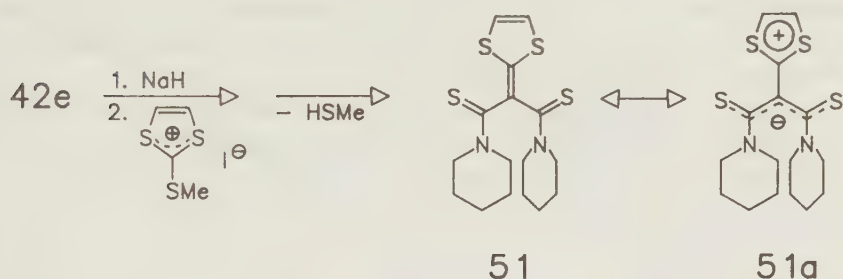
—NR₂: —NMePh b)



Tabelle 3: Spektroskopische Daten von 50b,c,e und 51

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) / $[\text{cm}^{-1}]$	UV/Vis (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
50b	2.13 s, 6H, SCH_3 2.60 s, 3H, NCH_3 6.90-7.43 m, 10H, Ar.-H	1587 1542 1241	250 (4.29) 340 (3.91) 405 (4.33)
50c	1.70 m, 12H, Pip . 2.30 s, 6H, SCH_3 3.45-3.74 m, 4H, Pip . 4.38-4.86 m, 4H, Pip .	1501 1433 1276 1010	285 (3.71) 387 (3.69)
50e	2.63 s, 6H, SCH_3 3.60-4.15 m, 16H, Morph.	1507 1424 1264 1114	252 (4.19) 280 (4.25) 317 (sh) 383 (3.75)
51	1.73 m, 12H, Pip 3.53-3.90 m, 4H, Pip . 4.03-4.65 m, 4H, Pip 6.90 m, m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$	1541 1444 1250 1015	246 (qual.) 285 ; 315 364 ; 406 483 ; 644
	MS (m/e)		
50b	404 (M^+ ; 3%); 389 (M^+-CH_3 ; 2%); 357 (M^+-SCH_3 ; 37%); 309 (357^+-HSCH_3 ; 42%); 254 ($\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_2\text{C}=\text{S}$; 3%); 150 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_2\text{C}=\text{S}^+$; 100%); 135 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}=\text{S}^+$; 4%) (110°/ 70eV)		
50c	374 (M^+ ; 62%); 359 (M^+-CH_3 ; 46%); 327 (M^+-SCH_3 ; 100%); 244 (m^+ ; 182; 100%) (100-110°/ 70eV)		
50e	378 (M^+ ; 7%); 363 (M^+-CH_3 ; 13%); 331 (M^+-SCH_3 ; 18%); 242 (30%); 177 (100%) (90-100°/ 70eV)		
51	370 (M^+ ; 2%); 340 (6%); 307 (16%); 270 (47%); 186 (68%); 76 (CS_2^+ ; 100) (100°/ 20eV - über 100° Zersetzung)		

Ein anderer Zugang zu Ketenmercaptalen ist die Umsetzung von 1,3-Dithioliumsalzen mit methylenaktiven Verbindungen⁹⁸. Setzt man 2-(Methylthio)-1,3-dithioliumiodid⁹⁹ mit dem Natriumsalz von **42c** um, so erhält man in geringer Ausbeute **51** als rotvioletttes Pulver (spektroskopische Daten s. Tabelle 3).



51 absorbiert gegenüber den "offenen" gelben Ketenmercaptalen **50b,c,e** bathochrom. Die längerwellige Absorption von **51** ist auf die verbrückende Doppelbindung zurückzuführen, die ein Teil des chromophoren Systems darstellt (s. **51a**). Die von *Gompper, Wagner* und *Kutter*^{94d} beschriebenen akzeptorsubstituierten cyclischen Ketenmercaptale bestätigen diesen Trend.

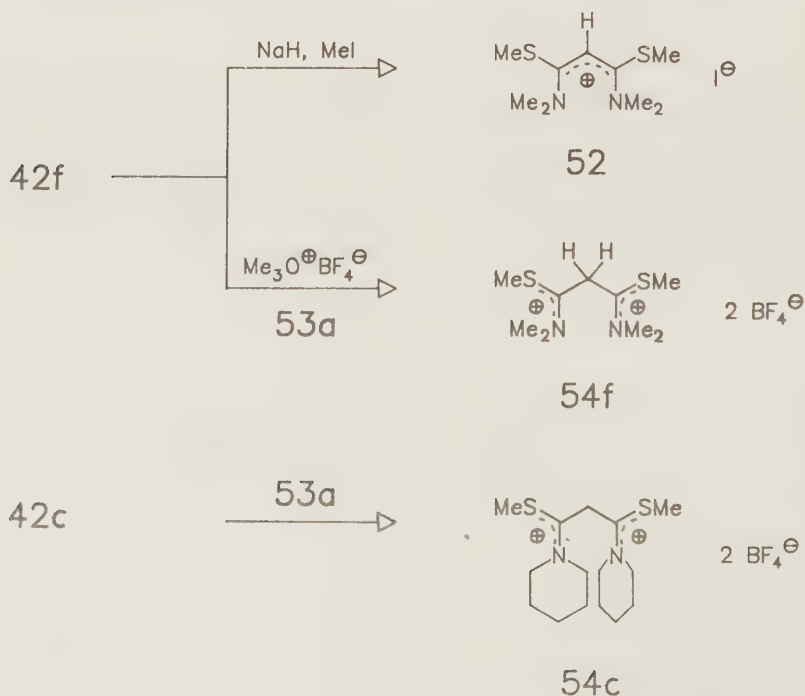


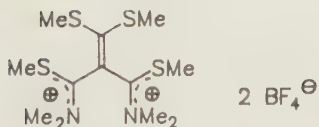
1.2.3 Alkylierung von Benzodiazepindithion (45)

Bei Thiocarbonsäureamiden bzw. deren Anionen erfolgen Alkylierungsreaktionen mit Alkylhalogeniden im allgemeinen unter kinetischer Kontrolle am Schwefelatom. Auch bei Verwendung von Trialkyloxonium-tetrafluoroborat **53** als Alkylierungsmittel tritt ausschließlich S-Alkylierung ein.

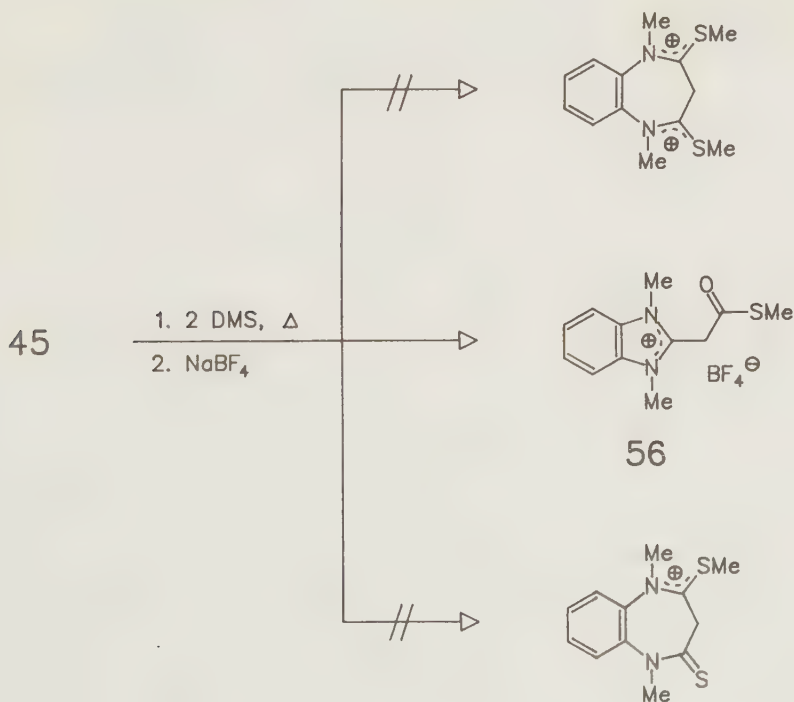
Ausgehend von den Anionen des Dithiomalonamids **42f** gelang *Gompper* und *Schneider*¹⁰⁰ durch zweifache Alkylierung mit Methyljodid die Herstellung der Vinamidiniumsalze **52**.

*Böhme*¹⁰¹ und *Hartke*^{78b} erhielten durch Alkylierung der Dithioamide **42c** und **42f** mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat **53a**¹⁰² annähernd quantitativ die Diimidiums Salze **54f** und **54c**. Nach der gleichen Methode lassen sich die bisalkylierten Ketenmercaptale **55** isolieren⁵⁹.





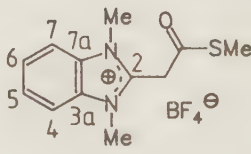
Das unter 1.2.1 beschriebene Benzodiazepindithion **45** ließ sich mit Alkylhalogeniden (Methyl- und Ethyliodid) sowie mit Trialkyloxonium-tetrafluorborat **53** nicht alkylieren (s. Schema 9). Erst bei Umsetzung mit Dimethylsulfat in der Hitze trat eine Reaktion ein und nach Behandlung mit wäßriger Natriumtetrafluorboratlösung wird das Imidazolyliliumsalz **56** als farblose Kristalle erhalten (spektroskopische Daten s. Tabelle 4).



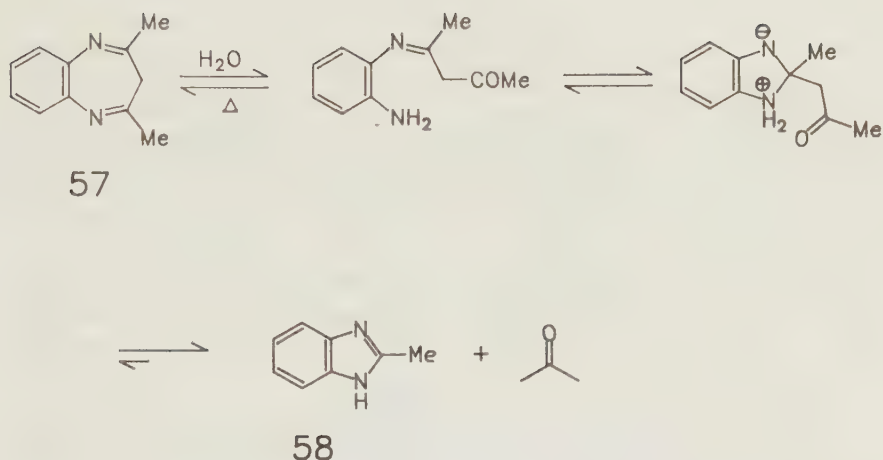
Schema 9: Alkylierung von Benzodiazepindithion **45**

Einfach oder zweifach alkylierte Benzodiazepindithione werden nicht gefunden. Die Struktur von **56** wird durch die NMR-Spektren belegt (s. Tabelle 4). Die H- bzw. C-Atome der beiden Methylamino-gruppen von **56** zeigen im ^1H -NMR- und im ^{13}C -NMR-Spektrum nur ein Singulett. Monoalkyliertes **45** sollte für die Methylaminogruppen zwei verschiedene Signale erwarten lassen.

Tabelle 4: Spektroskopische Daten von **56**

^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
2.40 s, 3H, SCH_3	1676	216 (4.45)
4.03 s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1541	239 (4.07)
4.66 s, 2H, CH_2	1479	264 (sh)
7.54–7.84 m, 4H, Ar-H	1084	272 (4.18)
	758	280 (4.15)
		353 (2.87)
^{13}C -NMR (CD_3CN) δ (ppm)		
191.55 s, C=O	39.16 t, CH_2	
147.51 s, C-2	33.29 q, NCH_3	
132.82 s, C-3a, 7a	12.75 q, SCH_3	
128.03 d, C-5, 6		
113.98 d, C-4, 7		

Ähnliche Ringverengungsreaktionen wurden in der Literatur schon beschrieben^{103,104}. So erhielt Lloyd¹⁰³ bei der Hydrolyse von **57** 2-Methylbenzimidazol (**58**) (s. Schema 10).

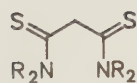


Schema 10: Ringverengung von Benzodiazepinen

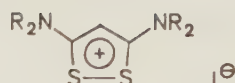
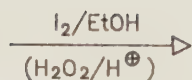
1.3. Oxidation von Dithiomalonamiden

1.3.1 1,2-Dithioliumsalze

Wie unter 1.1 kurz erwähnt, stellen 1,2-Dithioliumsalze^{81,105,106} Schlüsselverbindungen für die Synthese einer Vielzahl substituierter Trithione **41** dar. Walter und Curts¹⁰⁷ konnten zeigen, daß einzig Malonsäuredithioamide in der Reihe der Carbonsäuredithioamide bei der Oxidation Dithioliumsalze liefern. Sowohl von Dithiooxamid als auch von den höheren Homologen konnten unter diesen Oxidationsbedingungen nur die S-Oxide erhalten werden. Die 3,5-Diamino-1,2-dithioliumsalze **59a,b,e,f,g** entstehen durch Oxidation der entsprechenden Malonsäuredithioamide mit Iod in ethanolischer Lösung oder mit Wasserstoffperoxid im sauren Milieu annähernd quantitativ.



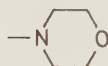
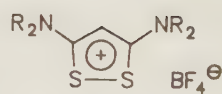
42



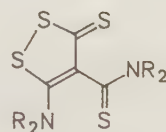
59

-NR₂ : -NHMea) ¹⁰⁹

-NHPh

b) ¹⁰⁸e) ^{89a, 90b}-NMe₂f) ^{90b}-NH₂g) ⁹¹1. I₂2. Et₃O⁺BF₄[−]CH₂Cl₂, RT-NR₂ : $\text{---N---} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ c) ---N--- d) $\text{---N---} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ e)1. KOtBu/CS₂2. I₂

59



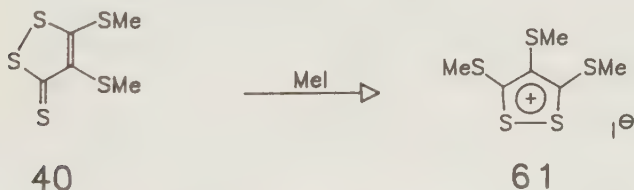
60

42 c-e

Versetzt man **42c-e** mit Kalium-tert-butylalkoholat/Schwefelkohlenstoff, so können nach Oxidation mit Iod und anschließendem Anionenaustausch mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat **53b**¹⁰² neben den Trithionen **60** (s. 1.3.2) die 1,2-Dithioliumsalze **59c-e** erhalten werden (spektroskopische Daten s. Tabelle 5). Die spektroskopischen Daten der literaturbekannten Verbindung **59d** (BF_4^-) waren noch nicht bekannt.

Eine alternative Synthesemöglichkeit für 1,2-Dithioliumsalze bietet zum Beispiel die Alkylierung von Trithionen.

Hoyer⁷⁹ und Gattow¹¹⁰ setzten 4,5-Bis(methylthio)-1,2-dithiol-3-thion (**40**) mit Methyljodid um und erhielten das 1,2-Dithioliumsalz **61** in variierenden Ausbeuten.



5-Dimethylamino-1,2-dithiol-3-thion¹¹¹ (**62**) läßt sich mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat **53a** in Methylenchlorid bei Raumtemperatur in 75% Ausbeute zu **63** alkylieren (spektroskopische Daten s. Tabelle 5).

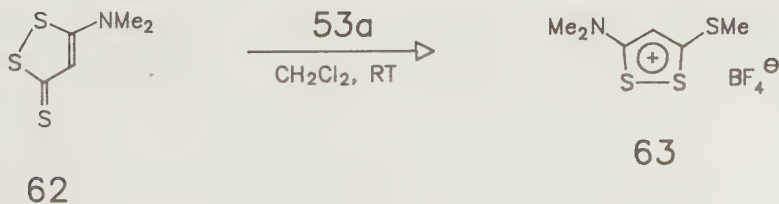
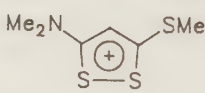


Tabelle 5: Spektroskopische Daten von 59c-e und 63

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm]	IR (KBr) $\checkmark$ [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
59c	1.60-1.83 m 12H, β -, -Pip 3.45-3.70 m 8H, α -Pip 6.13 s 1H, CH	1636w 1543s 1444s 1269/1231 1084 BF_4^-	317 (4.53) 287 Schulter 207 (4.01)
59d	3.50-3.80 m 16H, Morph 6.18 s 1H, CH	1636w 1539s 1442s 1266/1230 1084 BF_4^-	329 (4.55) 287 Schulter 247 (4.15) 207 (4.45)
59e	2.03 m 8H, β -Pyr 3.50 m 8H, α -Pyr 5.92 s 1H, CH (d_6 -DMSO)	1586/1550s 1444s 1365s	362 298 qual.
63	2.78 s 3H, SCH_3 3.35 s 3H, NCH_3 3.40 s 3H, NCH_3	1636/1585s 1476/1423s 1084 BF_4^-	344 (3.83) 247 (3.55) 214 (3.95)
$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm] (CD_3CN)			
186.109 s C-3 184.085 s C-5 119.482 d C-4 50.849 q NCH_3 50.190 q NCH_3 23.187 q SCH_3 			

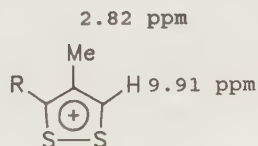
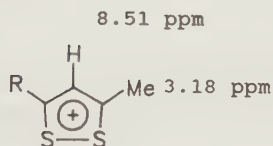
1.3.1.1 Eigenschaften und spektroskopische Daten von 1,2-Dithioliumsalzen

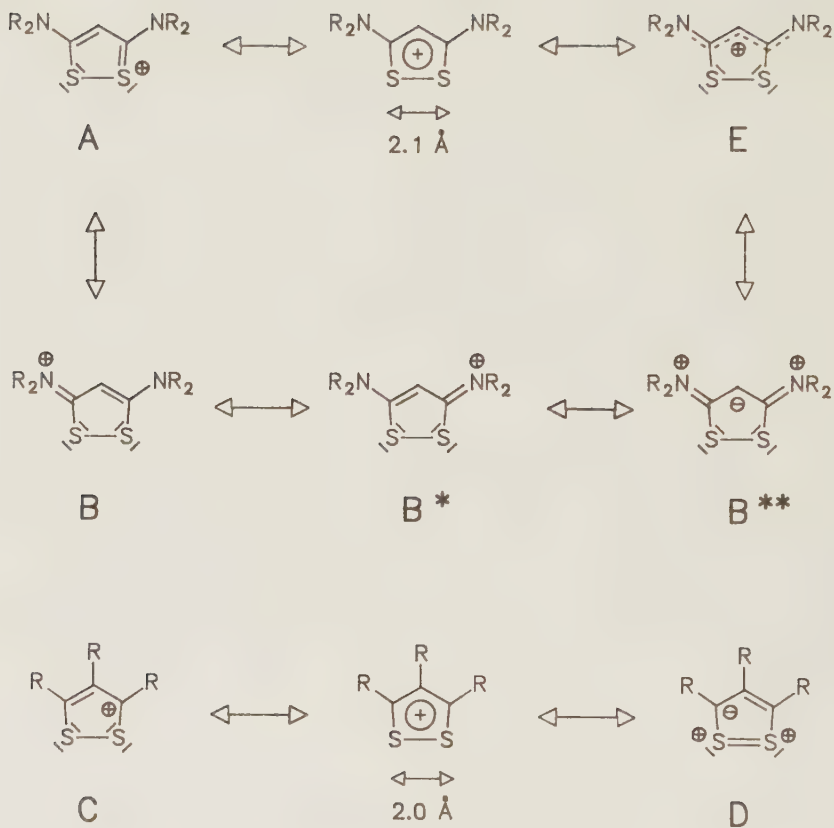
1,2-Dithioliumsalze sind stabile, dem Tropyliumkation isoelektronische 5-Ring-Kationen mit einem delokalisierten π -Elektronensextett¹¹². Einen entscheidenden Beitrag für die hohe Resonanzstabi-

lisierung von 3,5-diamino-1,2-dithioliumsalzen liefern die Strukturen **A** und **B** (s. Schema 11). Wie Röntgenstrukturuntersuchungen von Hordvik¹¹³ zeigen, besitzen 3,5-diamino-1,2-dithioliumsalze im Vergleich zu den unsubstituierten und alkylsubstituierten 1,2-Dithioliumsalzen eine längere S-S-Bindung. Zusätzlich zur Resonanzstabilisierung von 1,2-Dithioliumsalzen (s. Schema 11, **C** und **D**) ist in 3,5-diaminosubstituierten Dithioliumsalzen eine Delokalisierung der positiven Ladung im Sinne der Resonanzstrukturen **B**, **B***, **B**** möglich (s. Schema 11).

Nach Hordvik¹¹³ sollte demnach der relative Anteil an Resonanzstrukturen mit einer S-S-Doppelbindung in 3,5-diaminosubstituierten Dithioliumsalzen kleiner sein als in unsubstituierten und alkylsubstituierten 1,2-Dithioliumsalzen. 3,5-diaminosubstituierte Dithioliumsalze lassen sich somit als cyclische Vinamidiniumsalze **E** auffassen (s. Schema 11).

Die diamagnetische Abschirmung und somit die chemische Verschiebung von Protonen an heterocyclischen Aromaten wird nicht nur von der Elektronendichte am Ring-C-Atom, sondern auch von Anisotropieeffekten des π -Systems (Ringstromeffekt) und der Heteroatome entscheidend beeinflusst. Die chemischen Verschiebungen der Methyl- und Ringprotonen von 3,5-alkylsubstituierten 1,2-Dithioliumsalzen zeigen, daß die 3- und 5- Position die größte positive π -Ladung tragen¹²².





R = H, Alkyl

Schema 11: Resonanzstabilisierung von 1,2-Dithioliumsalzen

Der aromatische Charakter von 1,2-Dithioliumsalzen läßt sich durch die NMR-Spektren belegen (s. Tabelle 5). Verglichen mit den entsprechenden Signalen der Ausgangsverbindungen ist das Singulett-signal des C-4-Protons in den ^1H -NMR-Spektren von **59c-e** und **63** um ca. 2 ppm tieffeldverschoben. Im ^1H -NMR-Spektrum und im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die Dimethylaminogruppe von **63** infolge gehinderter Rotation zwei Signale.

59c-e zeigen trotz verschiedener Gegenionen (I^- , BF_4^- , ClO_4^-) fast identische IR-Spektren (s. Tabelle 5). Diese weisen die von Jensen^{91b} beschriebenen charakteristischen Absorptionsbanden im Bereich von 1440 bis 1550 cm^{-1} auf. Die intensive breite Bande bei 1539 bzw. 1550 cm^{-1} ist vergleichbar mit der intensiven Bande der C=C-Streckschwingung des Tropyliumkations (1477 cm^{-1}) und des Benzols (1485 cm^{-1})^{91b}. Eine vorgelagerte, sehr schwache Begleitbande bei 1630 cm^{-1} kann einer $\text{C}=\text{N}^+$ -Streckschwingung (s. Schema 11, D) zugeordnet werden.

Elektrochemisch wird 3-Methylthio-5-dimethylamino-1,2-dithiolium-tetrafluoroborat (**63**) bei -0.38 V (gegen Ag/AgCl) irreversibel reduziert. Wie erwartet läßt sich **63** im Vergleich zu dem 3,5-diamino-1,2-dithioliumsalz **59g** (-0.45 V gegen SCE) leichter reduzieren. Die gemessenen Reduktionspotentiale von **63** und **59g** liegen im typischen Bereich für die Spaltung einer Disulfidgruppe^{109,114}.

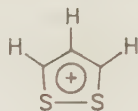
Der Einfluß der S-S-Wechselwirkung auf das Absorptionsverhalten schwefelhaltiger Polymethine wurde von Fabian¹¹⁵ intensiv untersucht. Nach Fabian^{115b} führt eine S-S-Wechselwirkung für $(4n+2)\pi$ -Systeme zu einer hypsochromen Verschiebung der "Methinabsorption". Das dem offenkettigen Dimercaptocyanin **64** entsprechende 1,2-Dithioliumsalz absorbiert erwartungsgemäß kürzerwellig. Ebenso absorbieren die schwefelverbrückten Undecamethiniumsalze **66** im Vergleich zum vinylogenen Michlers Hydrolblau **65** um 105 nm hypsochrom¹¹⁶.

Die hypsochrome Verschiebung der cyclischen Cyanine kann somit auf eine Beteiligung des aromatischen Dithioliumringes am chromophoren System zurückgeführt werden^{115b}.

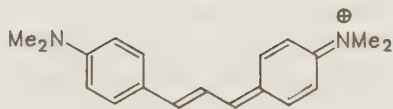


$\lambda_{\max}$: 407 nm

64

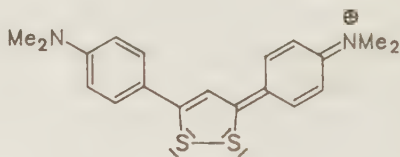


$\lambda_{\max}$: 287 nm



$\lambda_{\max}$: 693 nm

65



$\lambda_{\max}$: 588 nm

66

Die 3,5-diaminosubstituierten-1,2-dithioliumsalze **59c-e** und **63** sind ebenfalls den Cyaninen¹¹⁷ zuzurechnen. Wie bei **64** und **65** bewirkt die "cis-Fixierung" der Trimethinkette gegenüber den offenkettigen Cyaninen eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande^{115b}. Das Absorptionsverhalten von 1,2-Dithioliumsalzen läßt sich ausgezeichnet mittels halbempirischer SCF-LCI-Berechnungen (PPP-Methode) beschreiben¹¹⁸. Die nach einem PPP-Verfahren ermittelten Grenzorbitale^{52a,54} bestätigen für das 1,2-Dithioliumsalz die Annahme eines trimethinartigen Cyaninchromophors (s. Abbildung 1).



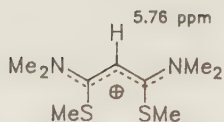
52



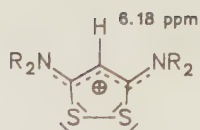
59

LUMO π_8^* HOMO π_5 

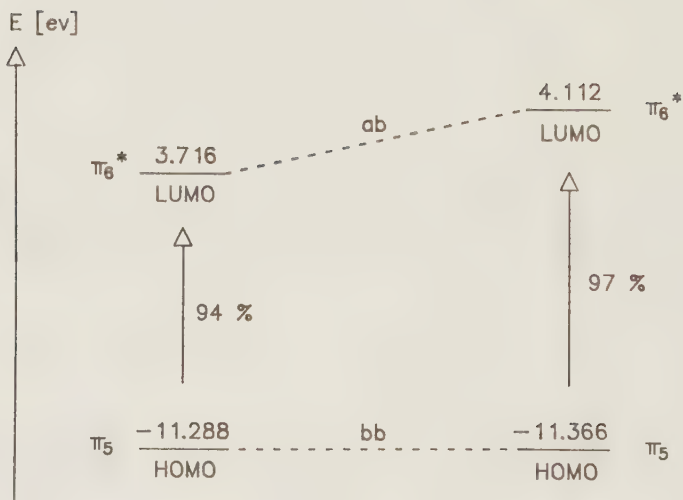
Abbildung 1: Grenzorbitale von 52 und 59



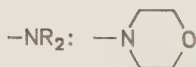
52



59

 $\lambda_{\max} \text{ [nm]}$

380



319

Abbildung 2: Energien der HOMO–LUMO–Übergänge nach PPP
im offenkettigen und cyclischen Cyanin

Sowohl die Zahl der Knotenebenen als auch die Größenordnung der Koeffizienten im HOMO und im LUMO stimmen gut mit den Daten der offenkettigen Cyanine überein. Im Dithioliumsalz ist das HOMO durch eine schwache bindende Wechselwirkung und das LUMO durch eine starke antibindende Wechselwirkung zwischen den Zentren 1 und 2 gekennzeichnet. Dies führt gegenüber dem offenkettigen Cyanin **52**¹⁰⁰ zu einer energetischen Absenkung/Anhebung des HOMO/LUMO und somit zu einer Vergrößerung der HOMO-LUMO-Energiedifferenz (s. Abbildung 2). Zusätzlich zur bereits erwähnten Tieffeldverschiebung des Signals des C-4-Protons im ¹H-NMR-Spektrum kann die Zunahme des HOMO-LUMO-Abstandes für **59** als weiterer Hinweis auf den aromatischen Charakter¹²⁰ von 1,2-Dithioliumsalzen gewertet werden.

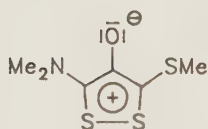
Innerhalb der Reihe der 3,5-diaminosubstituierten Dithioliumsalze **59c-f** verschiebt sich mit zunehmender Donorstärke der Amino-
gruppen¹²¹



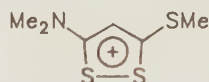
in 3,5-Position (Zentren mit größter positiver Partialladung)¹²² das längstwellige Absorptionsmaximum ($\pi_5-\pi_6^*$) zu kürzeren Wellenlängen. Der erste angeregte Zustand (nach CI) der Dithioliumsalze **59c-f** und **63** wird zu mehr als 90% durch den HOMO-LUMO-Übergang ($\pi_5-\pi_6^*$) bestimmt. Dies ist typisch für die längstwellige Absorption von Cyaninen.

Alkylthiosubstituierte Cyanine absorbieren längerwellig als die entsprechenden Polymethine mit stickstoffhaltigen Endgruppen¹¹⁵. Die schwefelhaltigen Cyanine **63** und **64**^{115a} absorbieren gegenüber den vergleichbaren Vinamidiniumsalzen **67**^{115,117} und **59f**¹⁰³ längerwellig.

Wie in Abbildung 1 gezeigt, läßt eine Donorsubstitution in 4-Position der 1,2-Dithioliumsalze Bathochromie durch Destabilisierung des HOMO erwarten. Die von Fabian und Mitarbeitern¹²³ beschriebenen 1,2-Dithiolium-4-olate bestätigen diesen Trend (s. Schema 12).

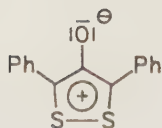


418 (EtOH)

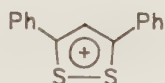


352 (MeCN)

63



498 (EtOH)

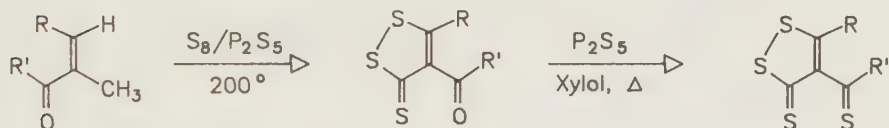


381 (EtOH)

Schema 12: Längstwellige Absorptionsmaxima ($\pi \rightarrow \pi^*$; $\lambda_{\max}$ [nm])
von 1,2-Dithioliumsalzen

1.3.2 Synthese von 1,2-Dithiol-3-thionen

Allgemein anwendbare sowie einige spezielle Verfahren zur Synthese mono- und bisalkylsubstituierter 1,2-Dithiol-3-thione wurden bereits unter 1.1 vorgestellt. Derivate des in der Einleitung beschriebenen 4-Thioacyl-1,2-dithiol-3-thion (**21**) erhielten *Brown* und *Leaver*⁵⁰ bei der Umsetzung der 4-Acylverbindungen mit Phosphorpentasulfid in siedendem Xylol. Die eingesetzten 4-Acyl-1,2-dithiol-3-thione sind nach *Teste*¹²⁴ in guten Ausbeuten durch Erhitzen der α -Methylchalone in einer Mischung aus Schwefel und Phosphorpentasulfid bei 200°C zugänglich.

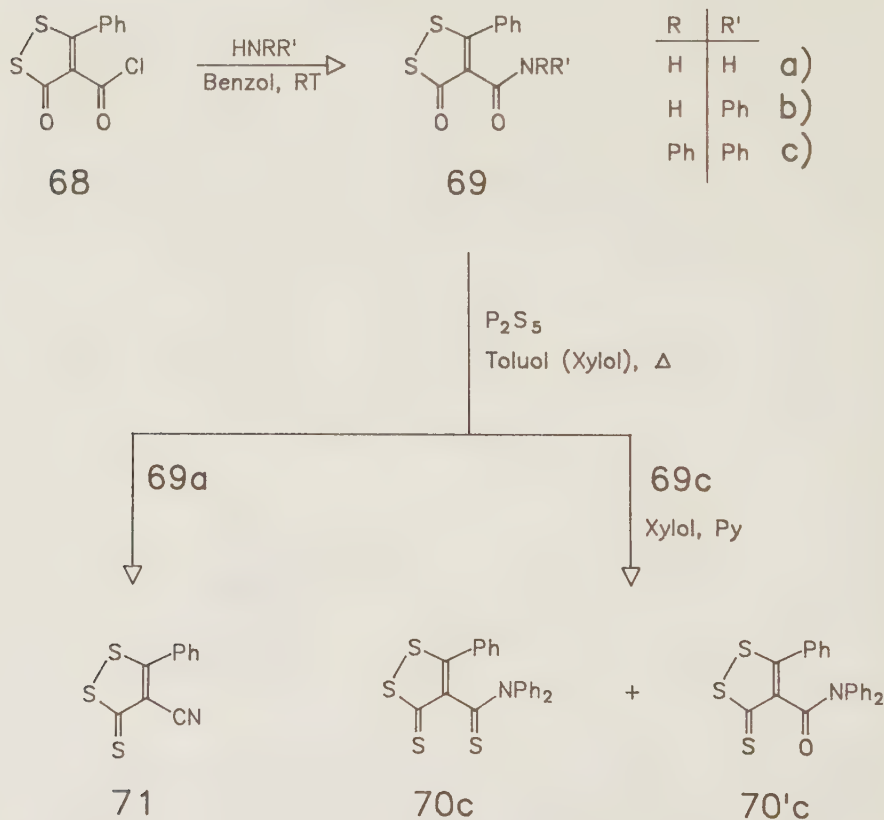


21

R, R' : CH₃, Ph
 p-MeOC₆H₄
 p-MeC₆H₄

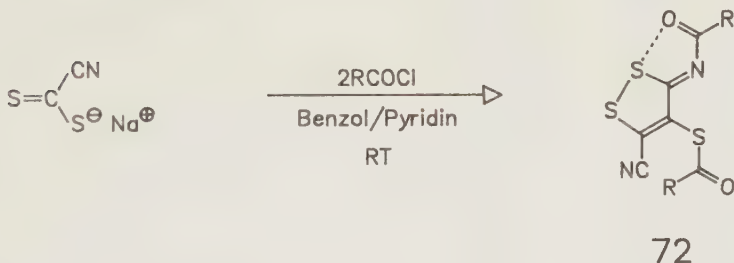
4,5-Disubstituierte Trithione vom Typ **21** erhielt *Trebaul*¹²⁵ ausgehend von 4-Chloroformyl-1,2-dithiol-3-on (**68**). Die durch Aminierung von **68** zugänglichen Amide **69a-c** lieferten bei der Schwefelung mit Phosphorpentasulfid in Toluol, Xylol oder Pyridin unterschiedliche Reaktionsprodukte^{125a} (s. Schema 13). Im Falle der primären Amide **69a** wirkte Phosphorpentasulfid gleichzeitig als Schwefelungs- und Dehydratisierungsmittel. Es entstanden unter den genannten Bedingungen ausschließlich die 4-Cyan-1,2-dithiol-3-thione **71**. Bei den sekundären Amiden **69b** trat keine Reaktion ein.

Lediglich die tertiären Amide **69c** konnten zweifach geschwefelt werden. Das Trithion **70c** fiel dabei stets als Gemisch an, je nach Reaktionsdauer mit unterschiedlichen Anteilen an monogeschwefelten Trithion **70'c**.^{125b}



Schema 13: Synthese von Trithionen

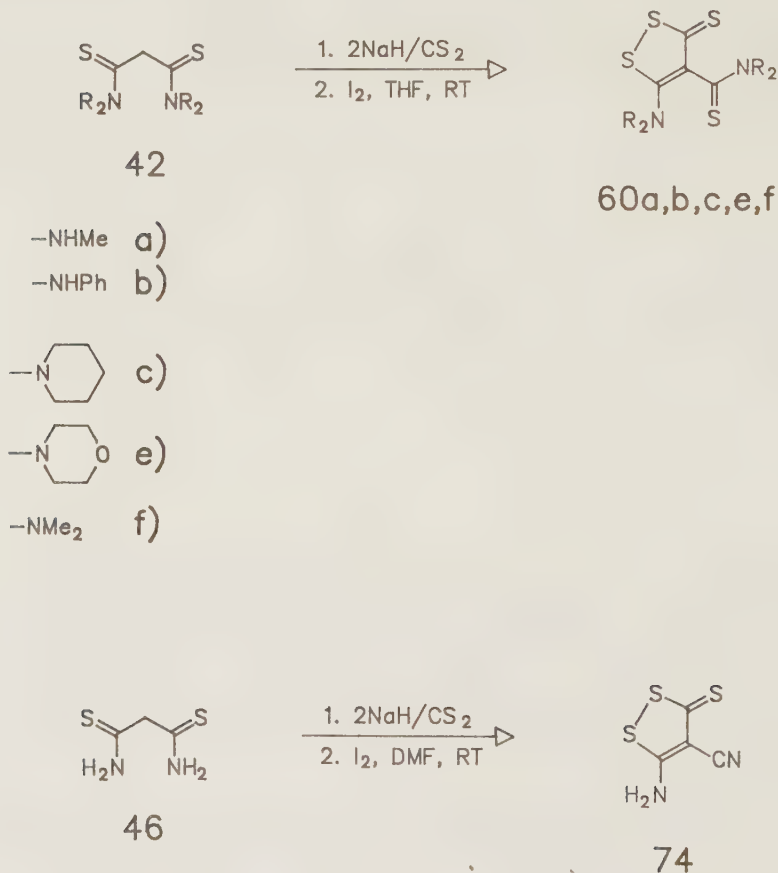
3-Acylimino-1,2-dithiole **72** erhielt Kibbel^{126a} bei der Umsetzung von Cyandithioformiaten mit aromatischen Säurechloriden in Gegenwart von Pyridin schon bei Raumtemperatur in 45-60% Ausbeute. Dithiole vom Typ **72** sind aufgrund der starken intramolekularen Wechselwirkungen zwischen dem Carbonylsauerstoff der N-Acyliminogruppe und dem 1,2-Dithiolringsystem von besonderem Interesse¹²⁶. Die IR-Banden für die CO-Valenzschwingungen treten gegenüber den Normallagen der Carbonylbanden bei stark erniedrigten Wellenzahlen (1550 cm^{-1}) auf.



Die Dithiocarboxylate der in 1.2.1 beschriebenen Malonsäuredithioamide lassen sich oxidativ unter milden Bedingungen zu 1,2-Dithiol-3-thionen cyclisieren (s. Schema 14). Für die Deprotonierung der Malonsäuredithioamide **42a,b,c,e,f** und **46** wurde Natriumhydrid als Base eingesetzt. Der oxidative Ringschluß der Dithiocarboxylate läßt sich mit Brom und noch besser mit Iod durchführen.

Gegenüber der von Trebaul^{125a,b} beschriebenen Methode (s. Schema 13) sind nach diesem Verfahren tertiäre und sekundäre 4-Thiocarbamoyl-1,2-dithiol-3-thione erhältlich. Die leuchtend gelben Tri-thione **60a,b,c,e,f** entstehen in 70-80% Ausbeute (spektroskopische Daten s. Tabelle 6).

Die entsprechenden primären 4-Thiocarbamoyl-1,2-dithiol-3-thione konnten dagegen nicht hergestellt werden. Die primären Malondithioamide **46** lieferten nach diesem Verfahren unter Schwefelwasserstoffabspaltung 5-Amino-4-cyano-1,2-dithiol-3-thion (**74**) in geringen Ausbeuten (s. Tabelle 6 und Schema 14).



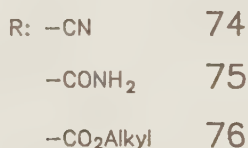
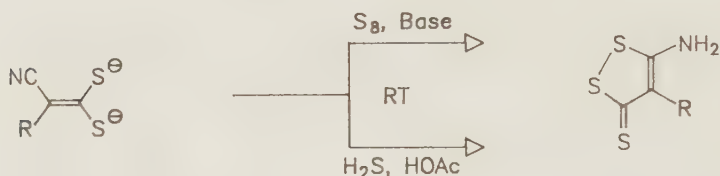
Schema 14: Synthese der Trithione **60a,b,c,e,f** und **74**

Tabelle 6: Spektroskopische Daten von 60a,b,c,e,f und 74

w: schwach s: intensiv

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ✓ [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
60a	3.20-3.32 dd 6H, NCH_3 12.63 bs 1H, NH 13.40 bs 1H, NH	1574 s 1559 s 1383 s 1348 s 938 s	363 (4.11) 306 (4.23) 266 (4.26) 221 (3.37)
60b	7.45 mc 10H, Ar.-H 15.96 bs 2H, NH	1636 w 1539 s 1415 s 956 s	368 (4.17) 319 (4.40) 283 (4.35) 215 (4.52)
60c	1.48-2.08 m 12H, β -, δ -Pip- 3.65-4.15 m 8H, α -Pip 4.30-4.70 m	1636 w 1517 s 1490 s 1312 s 977 s	395 (4.17) 342 (3.99) 302 (4.26) 245 (4.08) 227 (4.10)
60e	3.53-4.05 m (CD_3CN)	1636 w 1518 s 1483 s 1311 s 985 s	394 (4.15) 337 (4.04) 300 (4.27) 244 (4.09) 224 (4.19)
60f	3.28 s 6H, C-5 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 3.38 s 3H, C-4' NCH_3 3.50 s 3H, C-4' NCH_3	1636 w 1541 s 1330 s 988 s	391 (4.08) 335 (3.92) 293 (4.16) 242 (4.06) 223 (4.08)
74	nur breite Banden	3371 3260 NH_2 3177 3084 2220 CN 1616 NH_2 1505 $\text{C}=\text{C}$	372 (qual.) 306 275 225

Eine ähnliche Reaktion wurde, wie schon erwähnt, von Trebaul^{125a,b} beobachtet (s. Schema 13). Die Synthese von **74** wurde ausgehend von methylenaktiven Nitrilen bereits von Gewald^{125c} und Yokoyama^{125d} beschrieben. 4-substituierte 5-Amino-trithione sind auf diese Weise unter milden Reaktionsbedingungen in guten Ausbeuten erhältlich.



Benzodiazepindithion (**45**) läßt sich mit Natriumhydrid und Schwefelkohlenstoff ebenfalls dithiocarboxylieren. Anschließend Oxidation des Dithiolats mit Iod liefert das orange Trithion **77** in nahezu quantitativer Ausbeute (spektroskopische Daten s. Tabelle 7).

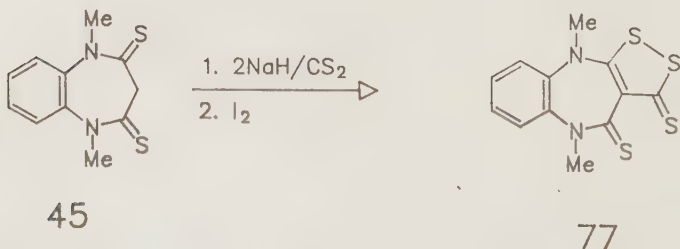


Tabelle 7: Spektroskopische Daten von 77

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CN}/d_6\text{-DMSO}$) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
3.53 s 3H, NCH_3	1478	225 (4.38)
3.78 s 3H, NCH_3	1381	286 (4.24)
7.23-7.38 m 4H, Ar-H	1075	318 (4.13)
	762	417 (3.80)
		495 (2.57)
MS (m/e) (190°/ 70eV)		
310 (M^+ ; 62%); 295 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$; 15%); 277 ($\text{M}^+ - \text{SH}$; 8%); 155 (M^{2+} ; 8%); 76 (CS_2^+ ; 100%)		

1.4. Eigenschaften und spektroskopische Daten der 1,2-Dithiol-3-thione

1.4.1 Cyclovoltammetrie

Die cyclische Voltammetrie¹²⁷ stellt eine ideale Methode dar, Redoxpotentiale von Elektrodenreaktionen zu erfassen und die Stabilität verschiedener Redoxstufen zu beschreiben. Das Auffinden von möglichen Folge- oder Zerfallsprodukten kann zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen dienen und eröffnet neue Synthesewege. Durch die Auswertung der Peakform im Cyclovoltammogramm kann man festlegen, ob es sich um eine reversible, quasireversible oder irreversible Redoxreaktion handelt, d.h. ob der heterogene Ladungstransfer sehr schnell oder langsamer ist im Vergleich zum Massentransport zur Elektrode¹²⁷. Abbildung 3 zeigt die drei verschiedenen Grenzfälle. Im Fall einer irreversiblen Elektronenübertragung ist die Lage der Peakpotentiale E_{Ox} und E_{Red} von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit v abhängig¹²⁸. Das Verhältnis der Peakströme i ist ungleich eins ($i_{\text{Red}}/i_{\text{Ox}} \neq 1$).

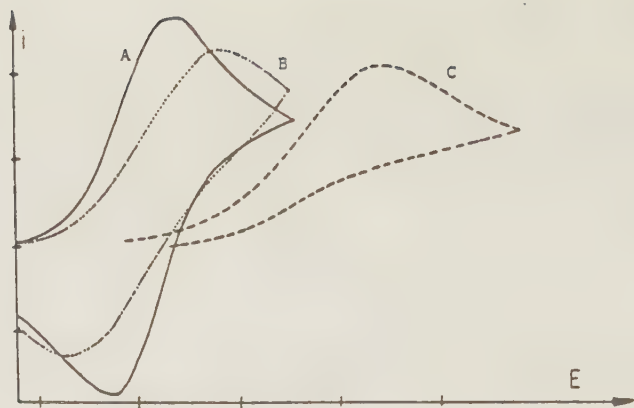


Abbildung 3: Charakteristische Cyclovoltammogramme für einfache Elektronenübertragungen

- A (—) reversible Ladungsübertragung
 B (····) quasireversible Ladungsübertragung
 C (----) irreversible Ladungsübertragung

Die Reduktionspotentiale (E_{Red}) organischer Verbindungen können in Beziehung zur Elektronenaffinität gesetzt werden, die wiederum nach dem Koopmanschen Theorem ein Maß für die Energie des jeweiligen tiefsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) darstellt¹²⁹. Eine entsprechende Beziehung besteht zwischen dem Oxidationspotential (E_{Ox}) bzw. Ionisierungspotential und der Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO)¹³⁰. Ein linearer Zusammenhang zwischen E_{Ox} und der HOMO-Energie einerseits und zwischen E_{Red} und der LUMO-Energie andererseits wurde bei substituierten Cyaninen^{131a,b}, bei "cyclisch fixierten" Cyaninen¹⁴, bei nichtbenzoiden Aromaten^{131c} und bei Thiocarbonylverbindungen^{131d} beobachtet.

Bei irreversiblen Redoxreaktionen ist häufig ein solcher linearer Zusammenhang zwischen Reduktions-/Oxidationspotentialen und LUMO-/HOMO-Energien nicht gegeben. Gompfer und Mitarbeiter^{13,131b,132} zeigten, daß auch für irreversible Prozesse die mittels cyclischer Voltammetrie ermittelten Redoxpotentiale Aussagen über die Reaktivität innerhalb einer Substanzklasse erlauben.

Das elektrochemische Verhalten der 1,2-Dithiol-3-thione **60**, **62** und **77** wurde mittels Cyclovoltammetrie¹²⁷ untersucht. Die Messungen wurden unter standardisierten Bedingungen in Acetonitril/0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat unter Argonatmosphäre durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Goldelektrode, als Vergleichselektrode Silber/Silberchlorid/3 M Natriumchlorid. Sofern nicht anders angegeben wurden 1×10^{-3} M Lösungen verwendet. Die cyclovoltammetrisch untersuchten Trithione lassen sich alle in dem gewählten Bereich ($= +1.8$ V bis -1.8 V) sowohl irreversibel reduzieren (s. Abbildung 4a) als auch oxidieren (s. Abbildung 4b). Die angegebenen Redoxpotentiale entsprechen den Peakpotentialen.

Wie aus Abbildung 4a ersichtlich, werden die Trithione im Bereich von -1.51 bis -1.14 V reduziert, im Bereich von -0.53 bis 0.16 V erfolgt die Rückoxidation (s. Tabelle 8).

Tabelle 8: Reduktionspotentiale der Trithione **62**, **60c,e,f** und **77**
alle Übergänge sind irreversibel
Spannungsvorschubgeschwindigkeit: 250 bis 450 mV/sec.

Verb.	E_{RED} [V]	in CH_3CN	E_{OX}^* [V]
62	-1.51		-0.16
60f	-1.50		-0.50
60c	-1.43		-0.53
60e	-1.38		+0.16
77	-1.14		0.00
* Potentiallage der bei der Rückoxidation auftretenden Stufe			

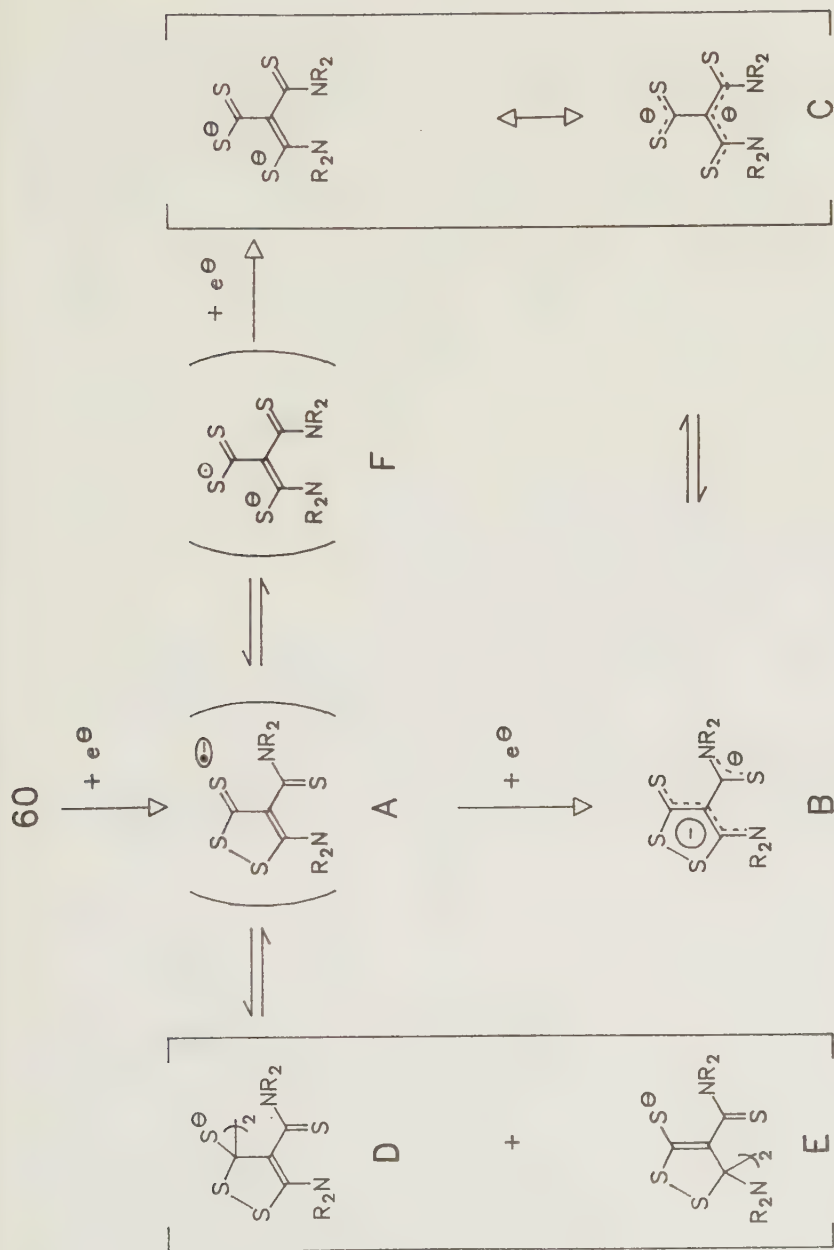


Abbildung 4a: Cyclovoltammogramm für die irreversible Reduktion von **60**

In Schema 15 sind verschiedene Reaktionsmechanismen für die Reduktion der Trithione **60** aufgezeigt. Ein primär gebildetes instabiles Radikalanion **A** könnte ein weiteres Elektron aufnehmen und über ein Dianion **B** in einer schnellen Folgereaktion unter Spaltung der S-S-Bindung zu **C** weiterreagieren (EEC-Mechanismus¹²⁷). Eine andere Möglichkeit wäre die Ringöffnung auf der Stufe des Radikalanions **A** zu einem Radikalanion **F** mit nachfolgender Einelektronenaufnahme zum Dianion **C** (ECE-Mechanismus¹²⁷). Zur Klärung des Mechanismus müßten Messungen bei sehr unterschiedlichen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten durchgeführt werden (z.B. 0.2 bis 200 V/sec.).

Dimere Produkte, wie **D** oder **E**, sollten eher bei höheren Konzentrationen der Messlösungen auftreten (s. Schema 15).

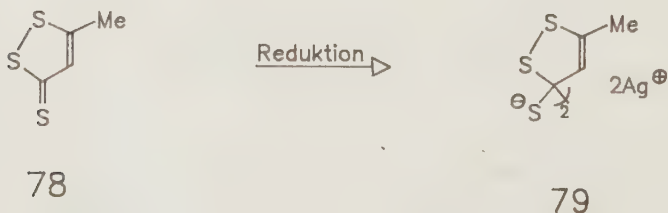
Bei der irreversiblen Rückoxidation (E_{OX}^*) der Dianionen vom Typ **C** zu **60** wird die S-S-Bindung wieder geknüpft. Auch in diesem Fall bleibt der Mechanismus ungeklärt.



Wie aus Tabelle 8 hervorgeht, werden die Trithione, die sich als "cyclische" Merocyanine formulieren lassen⁵⁴ (s. Abbildung 5), mit abnehmender Donorstärke der Aminosubstituenten in 5-Position leichter reduziert. Die Reduktionspotentiale der Trithione lassen sich in einer qualitativen HMO-Betrachtung mit den berechneten LUMO-Energien korrelieren. Die Beträge der Reduktionspotentiale nehmen von **60f** nach **60e** ab, das bedeutet eine Abnahme der LUMO-Energien in dieser Reihenfolge (s. Abbildung 5). Eine zusätzliche Akzeptorsubstitution in 4-Position sollte dagegen keine nennenswerte weitere Stabilisierung des LUMO bewirken, da das LUMO an dieser Stelle nur ein sehr kleines Koeffizientenquadrat besitzt (s. Abbildung 5). Ein Vergleich der Reduktionspotentiale der Verbindungen **62** und **60f** bestätigt diese Erwartung (s. Tabelle 8).

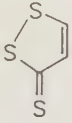
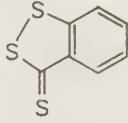
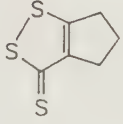
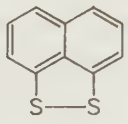
Aliphatische Disulfide einerseits und cyclische ungesättigte Disulfide andererseits werden bei unterschiedlichen Potentialen reduziert. Die elektrochemische Reduktion der in Tabelle 9 aufgeführten Trithione führt trotz unterschiedlicher Potentiallage in allen Fällen zu einer Spaltung der Disulfidbindung^{114,133c,135}.

Neben der erwähnten Sprengung der S-S-Bindung können auch dimere Reduktionsprodukte gebildet werden (s. Schema 15 **D** und **E**). Ausgehend von 5-Methyl-trithion (**78**) gelang einer französischen Arbeitsgruppe¹³⁴ die elektrochemische Synthese der Silbersalze **79**.



Das LUMO von Disulfiden wird im wesentlichen durch das σ^* -Niveau der S-S-Bindung repräsentiert^{133a,133b}. Nach einem von Moreau und Weiss^{133b} aufgestellten Termschema sollte der Elektronenakzeptorcharakter verschiedenartigster Disulfidverbindungen gleich sein, da das δ^* -Niveau wegen seiner besonderen Symmetrie weitgehend unbeeinflußbar von der übrigen Molekülstruktur sein sollte. Entgegen dieser Annahme wird die Lage des LUMO von Trithionen durch die Substituenten an den Schwefelatomen stark beeinflußt (s. Tabelle 8 und 9). Verglichen mit den Isotrithionen erfolgt die Ringöffnung bei den Trithionen wesentlich leichter. Als Beispiel wurde in Tabelle 9 das 1,3-Isomere zu **38** mitaufgeführt, das bei erheblich negativeren Potentialen reduziert wird.

Tabelle 9: Elektrochemische Daten einiger Trithione und Disulfide (polarographisch ermittelte Reduktionspotentiale)

$E_{1/2}$ [V] gegen SCE, Hg-Elektrode, 40% i-Propanol und 60% Phosphatpuffer		
 38 -0.62 * 114b	 -1.52 133b	 -0.69 * 114b
 -0.72 * 114b	$\text{H}_3\text{CCO}-\text{S}-\text{S}-\text{COCH}_3$ -0.85 * 114b	 -0.98 133a (CH_3CN)

Die Trithione **60c,e,f** und **77** zeigen für die Oxidation einen irreversiblen Übergang im Cyclovoltammogramm. In Abbildung 4b ist die Oxidation am Beispiel von **60f** gezeigt. Wie im Falle der irreversiblen Reduktion der Trithione bereits beschrieben, tritt auch bei der Oxidation der Trithione nach Durchlaufen des Oxidationsbereiches von 0.5 bis 1.22 V eine irreversible Reduktionswelle im Bereich von -0.03 bis 0.38 V auf.

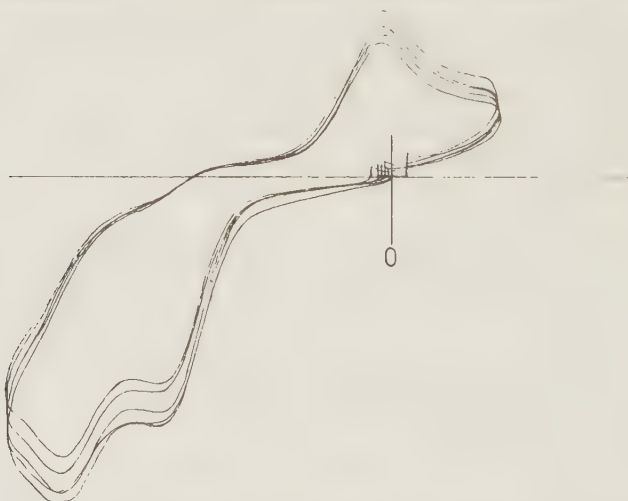


Abbildung 4b: Cyclovoltammogramm für die irreversible Oxidation von **60f**, Vorschubgeschwindigkeit: 250-450 mV/sec.

Die irreversible Oxidation (bzw. die anschließende Reduktion der Folgeprodukte) kann auf eine S-S-Bindungsknüpfung zu den Dikationen **80** (bzw. S-S-Öffnung zu **60**) zurückgeführt werden (s. Schema 16).

Ein Beleg für diese Hypothese liefert die cyclovoltametrische Untersuchung von **80** (s. 2.2.4.1). Die auf chemischen Wege hergestellten Dikationsalze **80** zeigen ein ähnliches Redoxverhalten wie **60**. Somit konnte eindeutig gezeigt werden, daß es sich bei der Oxidation der Trithione um einen irreversiblen Zweielektronen-Übergang handelt und es werden die bicyclischen Dikationen **80** gebildet.

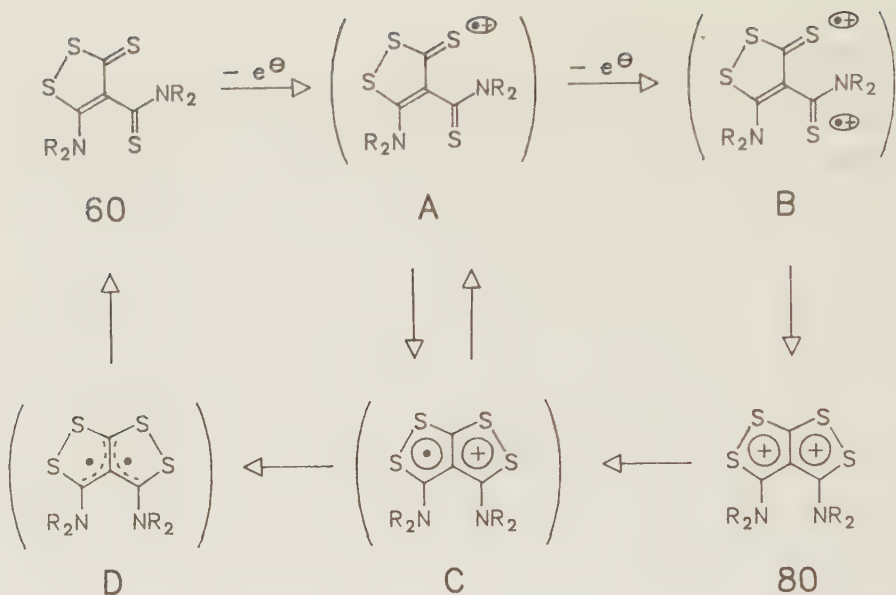
In Schema 16 werden die beiden wahrscheinlichsten Mechanismen für die Oxidation der Trithione **60** vorgestellt. Die an der Elektrode primär gebildeten sehr kurzlebigen Radikalkationen **A** werden in einer schnellen Folgereaktion (vs. EEC über **A**, **B**, **80** oder ECE über **A**, **C**, **80**) zu den Dikationen **80** oxidiert. Eine Unterscheidung beider Mechanismen sollte, wie bereits erwähnt, durch Aufnahme der Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten im Bereich von 0.2 bis 200 V/sec. möglich sein. Die Reduktion der Dikationen **80** zu **60** läßt sich über ein Diradikal **D** formulieren (EEC-Mechanismus). Diese sehr kurzlebigen Diradikale **D** (während des cyclovoltametrischen Experiments nicht erkennbar, s. Abbildung 5b) könnten unter Valenzisomerisierung zu den stabilen Verbindungen **60** weiterreagieren.

Die Frage EEC- oder ECE-Mechanismus gewinnt dadurch noch an Brisanz, als ein EEC-Mechanismus ein Hinweis für die Stabilität von Y-förmigen Dikationen **B** bzw. von Y-förmigen Trimethylenmethandiradikalen **D** wäre.

Die bei **60c** und **60f** zusätzlich auftretenden Peaks bei höherem Potential (s. Tabelle 10) sind vermutlich Produkten zuzuordnen, die in Konkurrenzreaktionen gebildet werden.

Tabelle 10: Oxidationspotentiale von **62**, **60c,e,f** und **77**
alle Übergänge sind irreversibel
Spannungsvorschubgeschwindigkeit: 250 bis 450 mV/sec.

Verb.	E_{OX} [V]	in CH_3CN	E_{RED}^* [V]
62	1.22		-0.03
60e	1.02		-0.20
60c	0.88	(1.18)	0.07
60f	0.82	(1.30)	0.04
77	0.51		0.38
* Potentiale der bei der Rückreduktion auftretenden Stufe			



Schema 16: Elektrochemische Oxidation von 60 und Reduktion von 80

Die Oxidationspotentiale nehmen von 60e nach 60f mit abnehmender Akzeptorstärke in 4-Position ab (s. Tabelle 10). Die leichtere Oxidierbarkeit in dieser Reihenfolge ist gleichbedeutend mit einer Destabilisierung des HOMO, das an dieser Stelle hohe Koeffizientenquadrate besitzt (s. Abbildung 5). Ein qualitativer Zusammenhang der eingangs erwähnten Größen von Oxidationspotentialen E_{Ox} mit den HOMO-Energien wird somit auch bei den untersuchten Tri-thionen beobachtet.

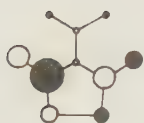
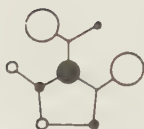
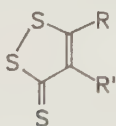
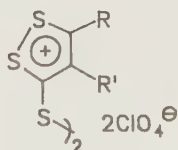
LUMO π_8^* HOMO π_7

Abbildung 5: HMO-Grenzorbitale von 60

Pedersen und Parker¹³⁶ beobachteten bei der elektrochemischen Oxidation der Trithione 81 ebenfalls nur irreversible Übergänge. Im Falle von 81a konnten sie die dimeren Perchlorate 82a isolieren. Im Falle von 81b wurde ein entsprechendes Oxidationsprodukt postuliert.



81

Oxidation $\rightarrow$ 

82

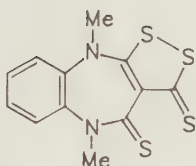
	R	R'	E_{OX} [V, SCE]
a	p-MeOC ₆ H ₄	H	+ 0.76
b	p-MeOC ₆ H ₄	p-MeOC ₆ H ₄	+ 1.23

1.4.2 Elektronenspektren

Die UV/VIS-Spektren der hergestellten Trithione **60** und **77** sind für den Trithionchromophor charakteristisch^{79,80,137} (s. Tabelle 6 und 7). **60a** und **60b** zeigen aber, verglichen mit **60c,e,f**, nur vier der erwarteten fünf intensitätsstarken Absorptionsbanden (s. Tabelle 6). Als Ursache für das Fehlen der Absorptionsbande bei **60a,b** kommen die tautomeren Strukturen **60A** und **60B** in Frage. Die freien Elektronenpaare am Thiocarbonylschwefel werden nicht mehr zur Verfügung gestellt und es verschwindet daher die $n \rightarrow \sigma^*$ -Bande¹³⁷. Das Vorliegen intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen bei **60a,b** kann ferner durch die ¹H-NMR- und IR-Spektren belegt werden (s. Tabelle 6). Im IR-Spektrum fehlt das für sekundäre Amide typische intensive Signal für die NH-Streckschwingung bei ca. 3200 cm⁻¹. Die ¹H-NMR-Signale bei tiefen Feld ($\delta = 12.63 - 15.96$ ppm) können den NH- bzw. SH-Gruppierungen der Tautomeren **60A** bzw. **60B** zugeordnet werden.

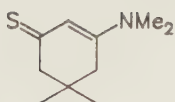


Die Trithione **60** sind gelb, **77** dagegen ist leuchtend orange. Für die Farbe von **77** ist analog **83**^{115c} und **84**¹⁴⁰ ein intensitätsschwacher (verbotener) $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang verantwortlich.

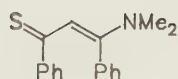


77

490 nm (2.57)

 $n \rightarrow \pi^*$ 

83

455 nm (2.51)^{115c} $n \rightarrow \pi^*$ 

84

500 nm (2.90)¹⁴⁰ $n \rightarrow \pi^*$

Die Elektronenspektren von **38** sowie einiger alkylsubstituierter Vertreter wurden nach verschiedenen PPP-Verfahren (unterschiedliche Beteiligung von S_d -Orbitalen) in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen berechnet^{80b,134,137,139}. So wurde beispielsweise für das Grundsystem **38** eine längstwellige Absorptionsbande von 410 nm berechnet^{134,137} und in Cyclohexan die längstwellige Absorption bei 415 nm beobachtet. Am Grundzustand der Trithione ist die dipolare Grenzstruktur **38a** wesentlich beteiligt^{54,80,137,138} (s. Abbildung 6). Die längstwellige Bande von **38** entspricht zu 98% dem $(\pi_4 \rightarrow \pi_5^*)$ -Übergang und ist einem intramolekularen Charge-Transfer vom Thiolatanion zum Allylkation zuzuordnen (s. Abbildung 6). Die beiden nächsten Banden entsprechen den für Aromaten charakteristischen stark gemischten Zuständen, wie sie zum Beispiel bei Benzol als klassischen Vertreter beobachtet werden¹⁴¹; sie können als Indiz dafür gewertet werden, daß die Trithione als aromatisch aufzufassen sind⁸⁰.

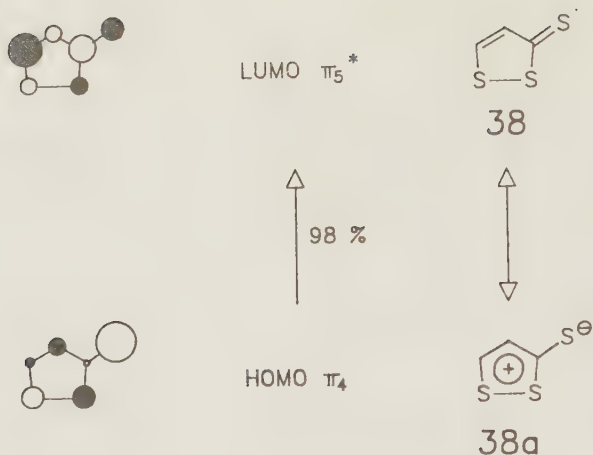
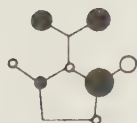
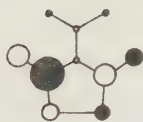
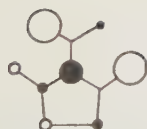
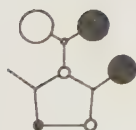
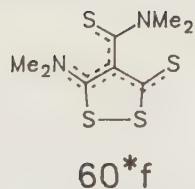


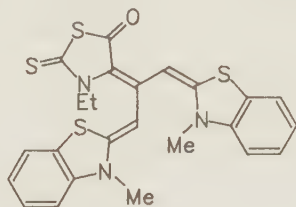
Abbildung 6: Grenzorbitale von **38**.

Das Elektronenspektrum von **60f** wurde nach einem PPP-Verfahren^{52a,54} berechnet. Die längstwellige Bande entspricht zu 90% dem HOMO-LUMO ($\pi_7 \rightarrow \pi_8^*$)-Übergang. Der Grundzustand von **60f** wird am besten als S-S-verbrücktes gekreuzt konjugiertes Merocyanin¹⁴² (entsprechend Formel **60*f**, s. Abbildung 7) beschrieben. Die Orbitaldiagramme zeigen, daß die beiden Ring-S-Atome am Übergang nicht beteiligt sind. Die nächstfolgenden intensiven Absorptionsbanden 2 und 3 sind stark gemischte Zustände und spiegeln den aromatischen Charakter (entsprechend **38**) der Trithione **60** wider. **60f** absorbiert erwartungsgemäß bei ungefähr der gleichen Wellenlänge wie das einfache Merocyanin **83**. **85**, ein weiterer Vertreter gekreuzt konjugierter Merocyanine, absorbiert ebenfalls bei der gleichen Wellenlänge wie **86**. **87** absorbiert um ca. 150 nm längerwellig als **60f**. Ursache hierfür ist die Wechselwirkung der Trimethinkette mit dem aromatischen Ring¹⁴⁴ (s. Tabelle 11).

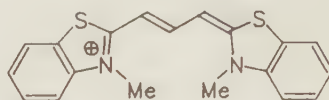
 π_9^* LUMO π_8^* HOMO π_7  π_6 

①	π_7	$\longrightarrow$	π_8^*	90 %
②	π_6	$\longrightarrow$	π_8^*	} 39 %
	π_7	$\longrightarrow$	π_9^*	
				50 %
③	π_6	$\longrightarrow$	π_8^*	} 58 %
	π_7	$\longrightarrow$	π_9^*	
				27 %

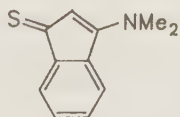
Abbildung 7: Grenzorbitale von 60f



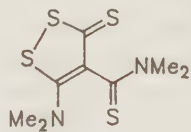
85

552 d) ¹⁴²

86

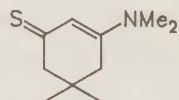
556 d) ^{117a}

87

552 e) ¹⁴³

60f

391 c)



83

387 e) ^{115c}

Tabelle 11: Längstwellige Absorptionsmaxima einiger Merocyanine $\lambda_{\max}$ [nm],
 $\pi \rightarrow \pi^*$ c) Acetonitril d) MeOH e) Methylenchlorid

Innerhalb der Reihe der Trithione **38**, **78** und **62** verschiebt sich mit zunehmender Stärke des Donorrestes in 5-Position infolge starker Destabilisierung des LUMO die längstwellige Absorptionsbande hypsochrom. Eine zusätzliche Akzeptorsubstitution in 4-Position führt in **74** erwartungsgemäß zu einer weiteren geringfügigen Blauverschiebung der längstwelligen Bande (s. Tabelle 12 und Abbildung 6). Interessant ist der Vergleich des Trithions **60f** mit 5-Dimethylaminotrithion (**62**). **60f** absorbiert um 19 nm längerwellig als **62**, obwohl, wie bei **74**, in einer qualitativen HMO-Betrachtung zusätzliche Akzeptorsubstitution in 4-Position von **62** zu einem hypsochromen Shift führen sollte (s. Abbildung 6 und Tabelle 12). Die beobachtete Rotverschiebung ist auf eine Verlängerung des chromophoren Systems zurückzuführen. Dies stimmt gut mit der Beschreibung der Trithione **60** als gekreuzt konjugierte Merocyanine überein (s. Abbildung 7).

Die Elektronenspektren der Trithione **60a,b** und **f** sind in Abbildung 8 dargestellt; sie werden durch eine PPP-Rechnung^{52a,54} sehr gut wiedergegeben. Mit zunehmender Donorstärke der Substituenten in 5-Position verschiebt sich in der Reihenfolge $\text{-NHMe} < \text{-NHPh} < \text{-NMe}_2$ die längstwellige Bande der Trithione **60** bathochrom. Dieses zunächst unerwartete Ergebnis läßt sich nach Fabian^{117a} anhand eines einfachen Modells, der Kombination des LUMO eines Carbokations mit den HOMO's der endständigen Donorgruppen, erklären. Wie bereits erwähnt, lassen sich die Trithione in einer qualitativen HMO-Betrachtung als Allylkationen auffassen. Mit zunehmender Donorstärke (Abnahme der Ionisierungspotentiale) wird der Elektronenübergang von den Donorsubstituenten ($\text{NHMe} \rightarrow \text{NMe}_2$) auf das π -Gerüst erleichtert. Die Energiedifferenz des HOMO-LUMO-Übergangs wird kleiner und es resultiert eine bathochrome Verschiebung der Cyanin-Bande^{13,14,115,117}. Verglichen mit **75** absorbiert **60f** erwartungsgemäß längerwellig (s. Tabelle 12).

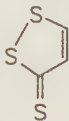
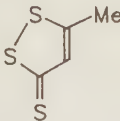
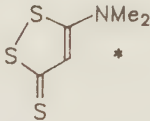
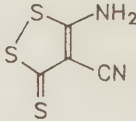
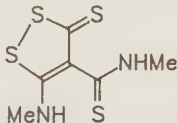
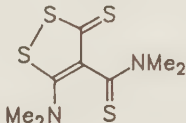
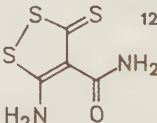
 134, 137 38 415 a)	 137 78 411 b) 406 c)	 * 62 394 a) 376 c)	 74 372 c)
 60a 393 c)	 60f 391 c) 388 d)	 125c, d 75 364 d)	
* Die UV/VIS-Spektren der literaturbekannten Verbindung 62 wurden noch nicht beschrieben			

Tabelle 12: Längstwellige Absorptionsmaxima einiger Trithione $\lambda_{\max}$ [nm],
 $\pi \rightarrow \pi^*$ a) Cyclohexan b) n-Heptan c) Acetonitril d) MeOH

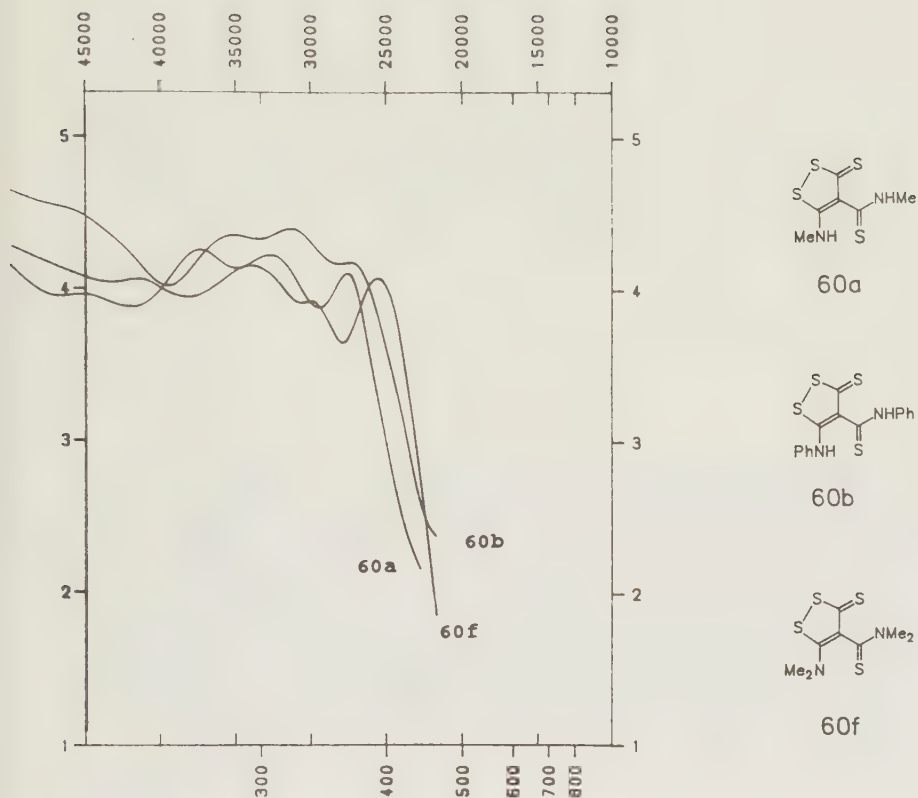
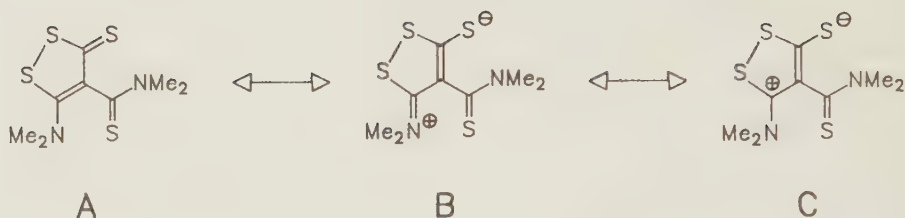


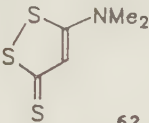
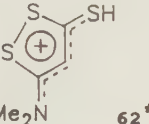
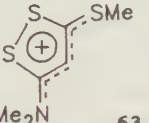
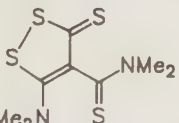
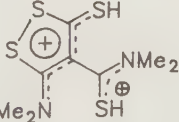
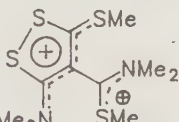
Abbildung 8: Elektronenspektren von 60a,b,f.

Im Einklang mit dem vorwiegend dipolaren Charakter des Grundzustands wurde für 60f und 62 negative Solvatochromie beobachtet¹⁴⁵ (s. Tabelle 13). In polaren Lösungsmitteln wird der Grundzustand im Sinne einer noch stärkeren Beteiligung der dipolaren Grenzstrukturen B und C beeinflusst. Beim Übergang von n-Hexan zu Wasser resultiert folglich durch Stabilisierung des Grundzustands eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande.



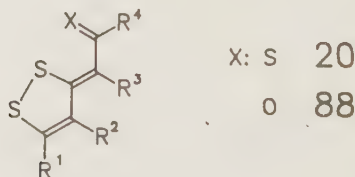
In konzentrierter Schwefelsäure sind die jeweils beiden längstwelligen Absorptionsbanden von **60f** und **62** (397 nm und 394 nm in n-Hexan) verschwunden. Die gute Übereinstimmung der Elektronenspektren von **62** und **60f** in konzentrierter Schwefelsäure mit den UV/VIS-Spektren des Monokations **63** und des Dikationsalzes **101f** bestätigt, daß **62** und **60f** im stark sauren Milieu in der protonierten Form **62*** bzw. **60*f** vorliegen (s. Tabelle 13). Protonierung am Thiocarbonylschwefel führt folglich zum Verschwinden der $n \rightarrow \sigma^*$ -Bande¹³⁷.

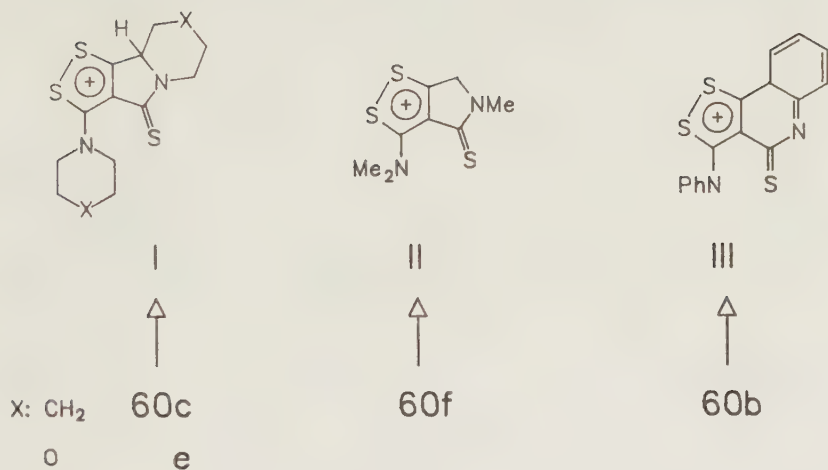
Tabelle 13: UV/VIS-Daten von **62** und **60f** in verschiedenen polaren Lösungsmitteln, $\lambda_{\max}$ [nm] qualitativ, s: Schulter

Verb.	Lösungsmittel					
 62	n-Hexan CH ₃ CN MeOH H ₂ O	394 376 369 353	341 322 321 323	307 306s 304s 287s	250 230s 233s 214	212
 62*	H ₂ SO ₄ konz.		332	299	244s	213
 63	CH ₃ CN		344	300s	247	214
 60f	n-Hexan* CH ₃ CN MeOH H ₂ O*	397 391 388 370	342 335 332	276 293 290 289	242 237	223 221 222
		*: sehr schwer löslich				
 60*f	H ₂ SO ₄ konz.		342	311	250s	230
 101f	CH ₃ CN		334	315	281	225

1.4.3 Massenspektren

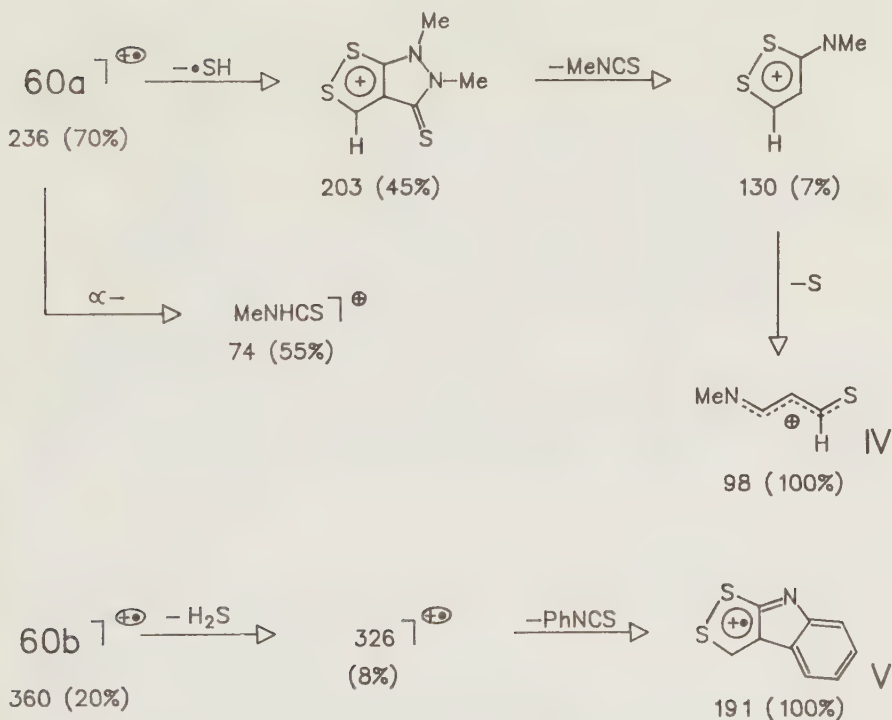
Die Trithione **60** und **77** (s. Tabelle 7 und 14) zeigen unter den Bedingungen der Massenspektrometrie die für Trithione charakteristischen Fragmentierungen^{79,125c,146,147}. Tabelle 14 gibt für die Trithione **60** die relativen Intensitäten der wichtigsten Ionen in den nach Elektronenstoß-Ionisation (EI) erhaltenen Massenspektren an. Das für 5-substituierte und für 4,5-diphenylsubstituierte Trithione charakteristische Fragmentierungsprodukt ($M - HS_2$)^{79,146} tritt nur bei **60b** auf. Erwartungsgemäß erfolgt bei **60b** eine leichte Abstraktion von zwei Protonen^{146,147c}, und man findet im Massenspektrum von **60b** bei $m/e = 358$ ($M - 2H$) ein ca. vierfach intensiveres Signal als für den Molekülpeak $m/e = 360$. Die direkte Abspaltung eines SH-Radikalions ($m/e = 33$) vom Molekülion wird bei allen beschriebenen Trithionen **60** und **77** gefunden. Die Bildung der ($M - SH$)-Fragmente von **60b, c, e, f** (Abstraktion eines Protons der Aminogruppe der Thiocarbamoylgruppierung bzw. der Phenylgruppe) erfolgt vermutlich in Analogie zum Mechanismus der SH- bzw. OH-Abstraktion bei den Trithiapentalenen **20**^{147c} bzw. den 1,2-Dithiol-3-yliden-ketonen **88**^{147a} und macht die Strukturen I, II und III als Fragmentierungsprodukte wahrscheinlich.





In Schema 17 ist ein allgemeines Fragmentierungsmuster dargestellt und zeigt das für die Trithione **60** typische Fragmentierungsverhalten, als Folge von Umlagerungs- Abspaltungs- und Cyclisierungsprozessen, deren Ursache die Bildung stabiler 1,2-Dithioliumsysteme sowie Allylkationen vom Typ **IV** ist. In Übereinstimmung mit dem aromatischen Charakter von **60** treten in den Massenspektren aller hergestellten Trithione sehr intensive Signale der Molekülionen auf, und mit Ausnahme von **60a** und **60b** bildet der Molekülpeak den Basispeak (s. Tabelle 14).

Die bedeutendste Fragmentierung (100%) bei **60a** und **60b** ist die Abspaltung von Schwefel und Methyl- bzw. Phenylsenföls unter Bildung des stabilen Kations vom Typ IV ($m/e = 98$) bzw. des Radikalkations **V** ($m/e = 191$) (s. Schema 18).



Schema 18: Fragmentierungsmuster von **60a,b**

Tabelle 14: Relative Intensitäten der wichtigsten Ionen in den EI-Massenspektren von **60a,b,c,e,f**

Verb.	m/e 70 eV
60a 100°	236 (M^+ , 70%); 221 ($M^+ -CH_3$; 2%); 203 ($M^+ -SH$; 45%); 174 ($M^+ -Me_2S$; 7%); 157 (221 $-S_2$; 20%); 130 (157 $-HCN$; 203 $-MeNCS$; 174 $-CS$; 7%); 98 (130 $-S$; 100%); 74 (MeNHCS; 55%)
60b	360 (M^+ , 20%); 358 ($M^+ -2$; 86%); 326 (358 $-S$; $M^+ -H_2S$; 8%); 325 (358 $-SH$; 10%); 191 (326 $-PhNCS$; 100%); 294 ($M^+ -H_2S_2$; 358 $-S_2$; 16%); 293 (358 $-HS_2$; 36%); 217 (325 $-CS_3$; 9%); 135 (PhNCS; 10%)
60c 170-180°	344 (M^+ , 100%); 311 ($M^+ -SH$; 30%); 261 ($M^+ -C_5H_9N$; 20%); 228 (261 $-SH$; 311 $-C_5H_9N$; 60%); 178 (261 $-C_5H_9N$; 32%); 260 ($M^+ -C_5H_{10}N$; 11%); 152 (260 $-CS_3$; 24%)
60e 170°	348 (M^+ , 100%); 315 ($M^+ -SH$; 35%); 263 ($M^+ -C_4H_7NO$; 20%); 230 (263 $-SH$; 315 $-C_4H_7NO$; 52%); 178 (263 $-C_4H_7NO$; 39%); 166 (230 $-S_2$; 11%); 102 (178 $-CS_2$; 13%); 262 ($M^+ -C_4H_8NO$; 13%); 154 (262 $-CS_3$; 26%)
60f 165-170°	264 (M^+ , 100%); 249 ($M^+ -CH_3$; 23%); 231 ($M^+ -SH$; 35%); 220 ($M^+ -CS$; $-NMe_2$; 29%); 188 ($M^+ -CS_2$; 48%); 156 ($M^+ -CS_3$; 220 $-S_2$; 23%); 132 (220 $-C_2S_2$; 21%); 112 (156 $-NMe_2$; 220 $-CS_3$; 94%); 88 (132 $-CS$; 98%)

1.4.4 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren

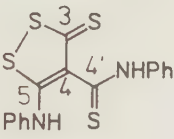
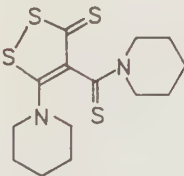
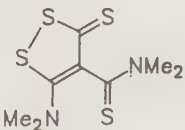
In Tabelle 15 sind die ^{13}C -NMR-Daten der Trithione **60b**, **60c** und **60f** zusammengefasst. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich mit verwandten Verbindungen (s. Tabelle 16).

Die entlang der C_3 -Kette stark alternierenden ^{13}C -chemischen Verschiebungen in **60b** und **60c** beweisen eine entsprechende Alternanz der π -Ladungsdichten¹⁴⁸, die den Merocyanincharakter der Trithione deutlich macht¹⁴⁹. Im Trithion (**38**) zeigen das

Thiocarbonyl-C-Atom und das C-4-Kohlenstoffatom je ein Signal bei 217 ppm und 140 ppm. Dem gegenüber sind die Signale bei den 5-donorsubstituierten Trithionen hochfeldverschoben, was aufgrund der höheren Ladungsdichte an diesen Zentren auch erwartet wird.

Tabelle 15: ^{13}C -NMR-Daten von **60b**, **60c** und **60f***

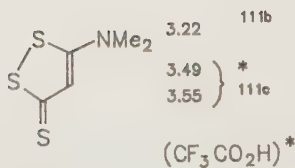
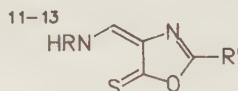
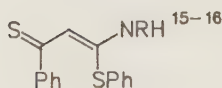
a) Zuordnung nicht gesichert

Verb.	δ [ppm]
60b ($\text{CDCl}_3/\text{d}_6\text{-DMSO}$) 	202,48 s C-3 , 130,12 d C_m 185,52 s C-4' , 128,78 d C_m 181,70 s C-5 , 128,67 d C_p 137,75 s C- $_{\text{ipso}}$ 126,91 d C_p 137,15 s C- $_{\text{ipso}}$ 125,12 d C_p 117,55 s C-4' , 124,70 d C_o 124,15 d C_o $-\text{C}_6\text{H}_5^{\text{a)}$
60c (CDCl_3) 	199,95 s C-3 , 53,54 t 192,14 s C-4' , 52,47 t 174,74 s C-5 , 49,61 t 127,26 s C-4 , 26,58 t 25,68 t 25,18 t 23,93 t 23,55 t $-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$
60f (CD_3CN) 340K 	43.27 C-4' NCH_3 43.98 C-4' NCH_3 44.79 C-5 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ * wegen der schlechten Löslichkeit wurden nur die Signale für die C-Atome der NMe_2 -Gruppen aufgenommen

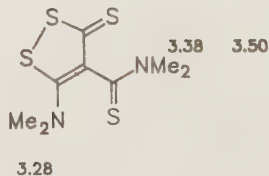
Gleichzeitig beobachtet man mit zunehmender Stärke des Donors in 5-Position eine Tieffeldverschiebung des C-5-Kohlenstoffatomsignals. Die Signale für die Thioamid-C-4'-Kohlenstoffatome liegen mit $\delta = 185$ und 192 ppm im für Thioamide üblichen Bereich¹⁵⁰ (s. Tabelle 16).

Wie schon unter 1.4.3 erwähnt, bilden **60a** und **60b** gemäß **60A** $\rightleftharpoons$ **60B** intramolekulare H-Brücken aus. Im ^1H -NMR-Spektrum von **60a,b** kommen die NH-Signale ähnlich stark tieffeldverschoben wie die NH-Signale bei Enaminothioketonen¹⁵² (s. Tabelle 17). Dies ist auf Anisotropieeffekte der benachbarten C=S-Gruppe zurückzuführen. Nach Zugabe von D_2O verschwinden die breiten Signale bei $\delta = 12.6 - 16$ ppm (s. Tabelle 6).

Tabelle 17: ^1H -NMR-Daten von Enaminothioketonen, **62** und **60f**
 δ [ppm] (CDCl_3)



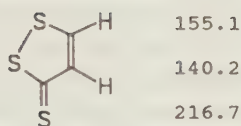
62



60f

Tabelle 16: ^{13}C -NMR-Daten von Trithionen, Enaminothioketonen und Thioamiden, δ [ppm] (CDCl_3)

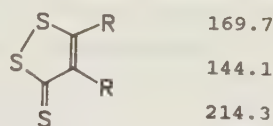
* die ^{13}C -NMR-Daten der literaturbekannten Verbindung **62** waren nicht bekannt;



155.1

140.2

216.7

38

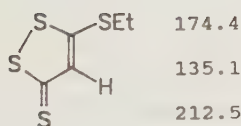
169.7

144.1

214.3

81b

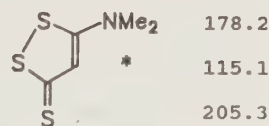
R: Anisyl



174.4

135.1

212.5

39

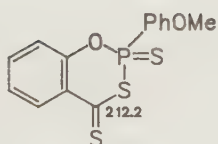
178.2

115.1

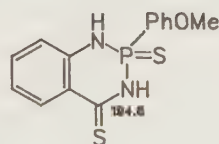
205.3

62

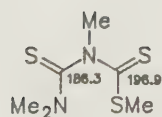
*



212.2

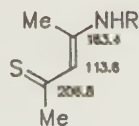


184.8



186.3

186.9



183.8

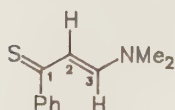
113.8

204.8

Die für Trithione formulierbare Resonanzstabilisierung gemäß den Grenzstrukturen $A \longleftrightarrow B$ (s. 1.4.2) sollte sich in einer behinderten Rotation um die partielle $C_5=N$ -Doppelbindung äußern, und man findet für **60f** sowohl im 1H -NMR-Spektrum als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur drei Signale, die den beiden Dimethylaminogruppen zuzuordnen sind (s. Tabelle 6, 15 und 17).

Ferner ist bekannt, daß die C-N-Bindung in Thioamiden hohe Rotationsbarrieren besitzt ($\Delta G^\ddagger > 25$ kcal/mol)^{153d}. Für die hohe Rotationsbehinderung werden sterische Effekte und die durch die Thioamid-Thioimin-Mesomerie erhöhte Bindungsordnung der C-N-Bindung verantwortlich gemacht. Mit Hilfe temperaturabhängiger NMR-Spektren sollte eine genaue Zuordnung der Signale möglich sein.

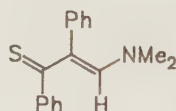
T_C : Koaleszenztemperatur



89 ^{153c}

T_C : 329 K

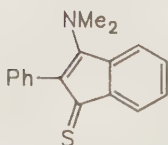
$\Delta G^\ddagger$: 17 kcal/mol



90 ^{153b}

T_C : 280 K

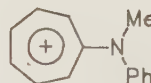
$\Delta G^\ddagger$: 14 kcal/mol



91 ^{153b}

T_C : 243 K

$\Delta G^\ddagger$: 11 kcal/mol



92 ¹⁵⁴

T_C : 313 K

$\Delta G^\ddagger$: 16.1 kcal/mol

An den strukturanalogen Enaminothioketonen **89**, **90**, **91** wurden die Rotationsbarrieren der C-3-N-Bindung bestimmt^{153a-c}. Führt man an C-2- und C-3-Position sterisch anspruchsvolle Substituenten ein, so wird eine planare Anordnung aller Atome erschwert und folglich die Rotation um die CN-Bindung vermindert. Die ermittelten freien Aktivierungsenthalpien ($\Delta G^\ddagger$) der behinderten Rotation um die C-3-N-Bindung nehmen in der Reihenfolge **89** > **90** > **91** zu. Im zu **60f** isoelektronischen Tropyliumkation **92** liegen die Rotationsbarrieren bei sehr niedrigen Werten, bedingt durch die gute Delokalisierung der positiven Ladung im Kohlenstoffgerüst¹⁵⁴.

Diese Beobachtungen lassen für die Rotationsbarriere der C₅==N-Bindung in **60f** vergleichbar niedrige Werte erwarten, da sich die Thiocarbamoylgruppe zum Dithiolring nicht koplanar einstellen kann (s. Röntgenstrukturanalyse von **60f** in 1.4.5), und die mesomere Grenzstruktur **C** am Grundzustand von **60f** stark beteiligt ist (s. 1.4.2). Zur Bestimmung der Rotationsbarriere in **60f** wurden die NMR-Spektren bis 340 K in CD₃CN aufgenommen; eine Linienverbreiterung oder Koaleszenz konnte nicht beobachtet werden. Das Methyl-Signal im ¹H-NMR-Spektrum bei 3.28 ppm sowie das Signal bei 44.79 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum kann der Dimethylaminogruppe am C-5-Atom zugeordnet werden. Eine eindeutige Zuordnung konnte nicht erfolgen, da wegen der schlechten Löslichkeit von **60f** kein Tieftemperaturspektrum aufgenommen werden konnte.

Die Dimethylaminogruppe am Thiocarbamoyl-C-4'-Atom sollte in Übereinstimmung mit den hohen Rotationsbarrieren in Thioamiden¹⁵² Anlaß zu zwei Signalen geben. Die Methyl-Signale bei 3.38 ppm und 3.50 ppm im ¹H-NMR-Spektrum von **60f** sind folglich dieser Dimethylaminogruppe zuzuordnen (s. Tabelle 6).

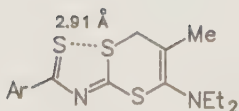
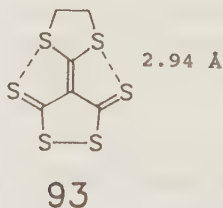
In den ¹³C-NMR-Spektren der Trithione **60b,c** sind die C-4'-Signale gegenüber den C-5-Signalen tieffeldverschoben, was auf die gute Polarisierbarkeit des Schwefels hinweist (s. Tabelle 15). Dies kann als Beleg für die getroffene Zuordnung der C-Atomsignale der Dimethylaminogruppen im ¹³C-NMR-Spektrum von **60f** gewertet werden.

1.4.5 Röntgenstrukturanalyse von 60f

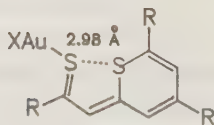
Die Röntgenstrukturanalyse von **60f** wurde von K. Polborn¹⁵⁵ durchgeführt. Geeignete Kristalle ließen sich durch Umkristallisation aus Essigester gewinnen.

Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ [$a = 9.274$ (2), $b = 7.142$ (1), $c = 10.255$ (2) Å, $\beta = 115.37$ (2)°; $Z = 2$, $d_x = 1.285$ g/cm³]. Die Elementarzelle enthält 2 Moleküle. Intensitätsmessungen (Vierkreisdiffraktometer CAD4, Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator) ergaben 2351 Reflexe, von denen 1175 mit $(I) \geq 2 \sigma(I)$ als beobachtet eingestuft wurden. Die Struktur wurde nach der direkten Methode (MULTAN) gelöst, die Strukturverfeinerung erfolgte bis zu einem R-Wert von 3.3%.

Die Struktur von **60f** ist vor allem wegen der S-S-Bindungsverhältnisse im Hinblick auf mögliche *no-bond*-Resonanz, wie sie an Trithiapentalenen vom Typ **20** eingehend untersucht wurde, von Interesse⁴⁴ (s. Einleitung). Weitere Beispiele, für die *no-bond*-Resonanz zwischen den Schwefelatomen postuliert wird, sind die Verbindungen **93**¹⁵⁶, **94**^{158a} und **95**^{158b}. Die Schwefelatome in **96**¹⁵⁷ zeigen Wechselwirkungen im Sinne einer *no-bond*-Resonanz⁴⁴.



94



95

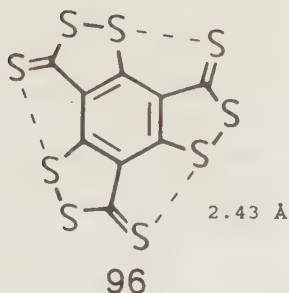


Abbildung 9 zeigt eine ORTEP-Darstellung von **60f** mit Angabe von Bindungslängen, eine ORTEP-Stereoansicht von **60f** sowie Ansichten der Elementarzelle. Die Nummerierung der Atome ist Abbildung 9b zu entnehmen. Der Dithiolring (Ebene 1 : S-1, S-2, S-4, C-1, C-2, C-3, C-6, N-1) ist annähernd planar. Die Thiocarbamoylgruppe (Ebene 2 : C-6, C-7, C-8, N-2, S-3) ist um $74.6 (0.1)^\circ$ aus der Dithiolringebene 1 herausgedreht und die Dimethylaminogruppe (Ebene 3 : C-1, C-4, C-5, N-1) ist zur Ebene 2 um $92.9 (0.3)^\circ$ gedreht. Der Winkel zwischen der Dithiolringebene 1 und der Dimethylaminoebene 3 beträgt $18.5 (0.3)^\circ$. Die Konjugation der Dimethylaminogruppe zum Dithiolring ist somit nur unwesentlich vermindert. Die fast orthogonale Stellung der Thiocarbamoylebene 2 zur Dithiolringebene 1 hat zur Folge, daß in **60f** keine *no-bond*-Resonanz zwischen den beiden Schwefelatomen $S-3 \dots S-4 = 4.223 \text{ \AA}$ ($S-S_{\text{van der Waals}} = 3.70 \text{ \AA}$) beobachtet wird. Mit $S \dots S = 3.250 \text{ \AA}$ zeigt die Verbindung **21**⁵¹ ebenfalls keine *no-bond*-Resonanz (s. Einleitung und Abbildung 9b).

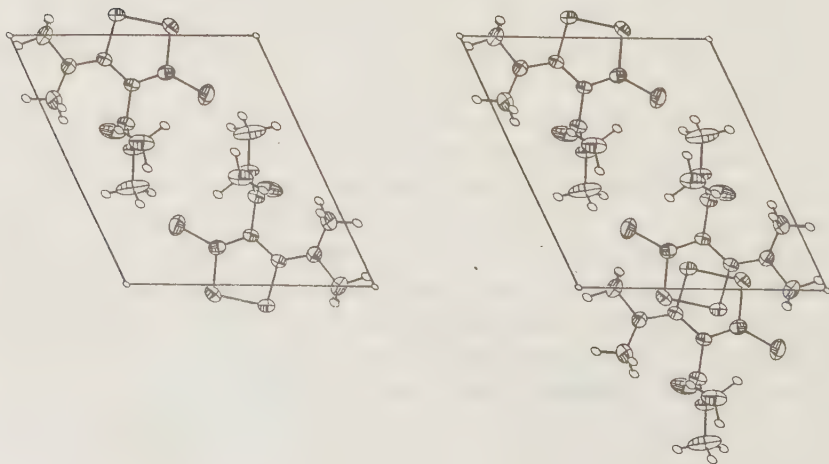
Die C2-C3- und C2-C1-Bindungen (1.358 und $1.403 \text{ \AA}$) liegen im Bereich der Länge partieller Doppelbindungen⁴⁹, die C3-S4-Bindung ist um $0.1 \text{ \AA}$ länger als eine reine C=S-Doppelbindung ($1.56 \text{ \AA}$) und der C1-N1-Abstand ($1.363 \text{ \AA}$) liegt im Bereich der Länge von aromatischen C-N-Bindungen ($1.340 \text{ \AA}$ in Pyridin)^{158a}. Dies dokumentiert erneut die Beteiligung der Dimethylaminogruppe an der Konjugation mit dem Dithiolring. Die Bindungslängen entlang der S4-C3-C2-C1-N1-Kette machen den Merocyanincharakter von **60f** deutlich (entsprechend der mesomeren Grenzformel **B**, s. 1.4.2).

Im Dithiolring sprechen die C-S- (1.747 und 1.735 Å) und S-S-Abstände (2.05 Å) für Einfachbindungen (C-S 1.79 Å und S-S 2.01-2.05 Å)⁴⁹ und liegen im Bereich, wie sie in bekannten 1,2-Dithiol-3-thion-Derivaten auftreten^{51,156,158c} (s. Abbildung 9b).

Im Kristall von **60f** sind die 1,2-Dithiolringe versetzt liegend übereinander gestapelt (s. Abbildung 9a). Es kommt jedoch zu keinen auffällig kurzen intermolekularen Kontaktabständen. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß der kürzeste S-S-Abstand zwischen zwei verschiedenen Molekülen im Kristall 3.20 Å beträgt^{158d}.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse (geringe sterische Wechselwirkung der Dimethylaminogruppe mit der Thiocarbamoylgruppe und ein wesentlich größerer Doppelbindungsanteil der C6-N2-Bindung vs. C1-N1) können als Beleg für die NMR-spektroskopische Interpretation der Rotationsbarrieren gewertet werden (s. 1.4.4).

Abbildung 9a: Ansichten der Elementarzelle von **60f**.



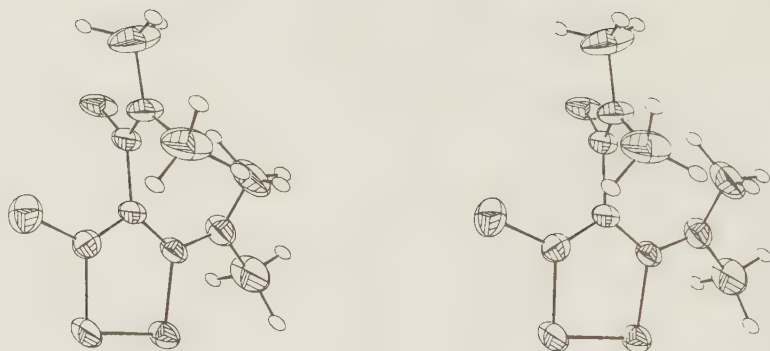


Abbildung 9c: ORTEP-Stereoansicht von 60f.

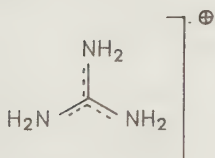
2. Reaktionen von 1,2-Dithiol-3-thionen

2.1 Alkylierung von 60

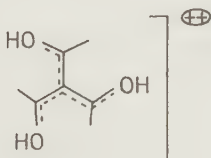
2.1.1 Literaturübersicht

Wie in der Einleitung erwähnt, stellen mercapto- und aminosubstituierte Trimethylenmethandikationen vom Typ **24** und **25** potentielle Vorstufen zur Synthese stabiler Trimethylenmethandiradikale dar. MNDO-Rechnungen^{54,55} lassen für die Diradikale von **24** und **25** einen Triplettgrundzustand erwarten, und diese sind folglich als Syntheseeziele im Hinblick auf organische Metalle und *ferromagnetic organic metals* (FOM)⁶⁴ von Interesse. Ferner sollten sich **24** und **25** zur Untersuchung einer möglichen γ -aromatischen Stabilisierung, wie sie erstmals von Gund⁷³ am Guanidiniumsalz **97** diskutiert wurde, eignen. Die Synthese methyl- und phenylsubstituierter γ -Dikationen gelang bis jetzt nicht und wurde von Schleyer¹⁵⁹ mit einer fehlenden γ -Aromatizität begründet. Im Trihydroxyderivat **98** wird die positive Ladung vorwiegend von den Sauerstoffatomen übernommen und eine γ -Stabilisierung liegt, wenn überhaupt, nur zu einem geringen Anteil vor⁷⁶.

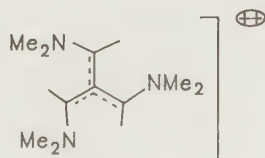
Arnold^{57a} und Jutz^{57b} stellten ausgehend von Malonsäure unter Vilsmeier-Haack-Bedingungen das erste γ -Dikation **27** her. Wudl^{57c} beschrieb kürzlich die Synthese des Tetrafluoroboratsalzes von **27**.



97

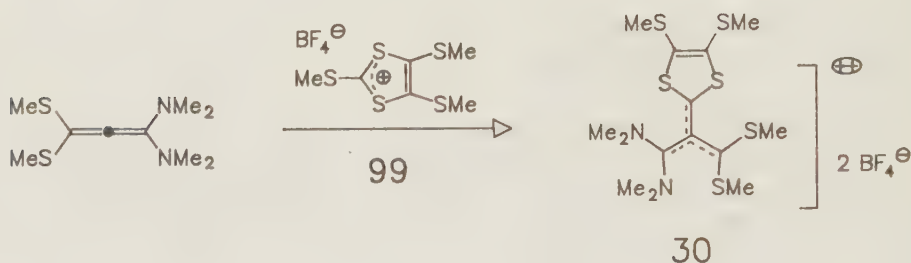


98

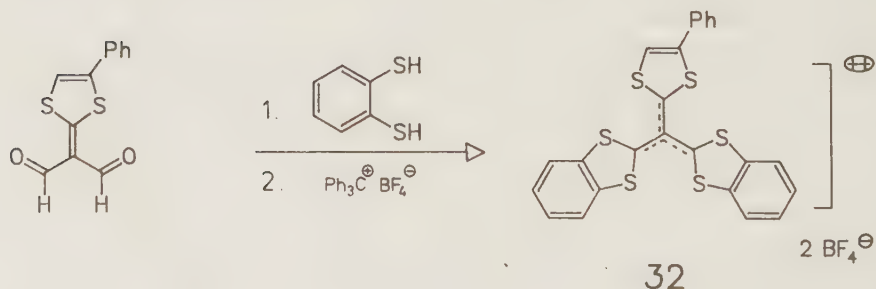


27

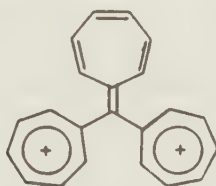
Kruck¹² gelang durch Umsetzung des elektronenreichen Tetraaminoallens mit dem 1,3-Dithioliumsalz **99** die Synthese des Y-stabilisierten Dikationsalzes **30**.



Die Kondensation von substituierten Malondialdehyden mit Benzodithiol wurde von Hohenester⁶⁰ durchgeführt. Nach dieser Methode konnte zum Beispiel das Y-stabilisierte Dikationsalz **32** hergestellt werden.



Mizumoto¹⁶⁰ erhielt kürzlich durch Oxidation des Heptafulvalens mit Triphenylmethyltetrafluorborat das Bis(tetrafluorborat) **100**, ein Kohlenstoffanalogon des Trimethylenmethandikations.

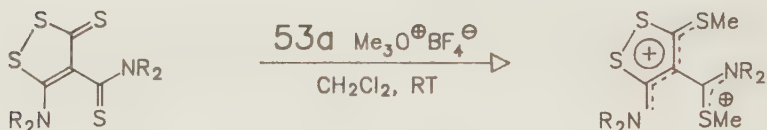
**100****Tabelle 18:** Spektroskopische Daten von **101c,e,f** und **102**

* schlecht aufgelöst

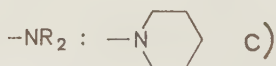
Verb.	¹ H-NMR (CD ₃ CN) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS (CH ₃ CN) λ _{max} [nm] (log ε)
101c	1.83 m 12H, β-, γ-Pip 2.58 s 3H, SCH ₃ 2.93 s 3H, SCH ₃ 3.65-4.28 m 8H, α-Pip	1553 s 1417 s 1084 BF ₄ ⁻ 533/522	343 (4.21) 320 (4.22) 293 (4.17) 222 (4.12)
101e	2.65 s 3H, SCH ₃ 2.96 s 3H, SCH ₃ 3.59-4.33 m 16H, C ₄ H ₈ NO	1507 s 1430 s 1084 BF ₄ ⁻ 532/522	340 (4.12) 321 (4.25) 300 (4.16) 229 (4.07)
101f	2.63 s 3H, SCH ₃ 2.93 s 3H, SCH ₃ 3.40 s 6H, N(CH ₃) ₂ 3.63 s 3H, NCH ₃ 3.70 s 3H, NCH ₃	1567 s 1400 s 1084 BF ₄ ⁻ 533/522	334 (4.21) 315 (4.18) 281 (4.07) 225 (3.95)
102	1.35 t 3H, SCH ₂ CH ₃ 1.46 t 3H, SCH ₂ CH ₃ 2.78-3.15 m* 2H, SCH ₂ CH ₃ ABC ₃ 3.30-3.45 m 8H, SCH ₂ CH ₃ s N(CH ₃) ₂ 3.62 s 3H, NCH ₃ 3.68 s 3H, NCH ₃	1569 s 1400 s 1061 BF ₄ ⁻ 533/522	335 (4.20) 313 (4.18) 282 (4.00) 225 (3.86)

2.1.2 Synthese von 101c,e,f und 102

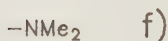
Für die Synthese neuer donorstabilisierter Y-förmiger Dikationen bietet sich die Alkylierung der unter 1.3.2 hergestellten Tri-thione **60** an. Die Nukleophilie des exocyclischen Schwefels der Trithione hat ihre Ursache in der Stabilität des aromatischen 1,2-Dithioliumringsystems. Durch Umsetzung von **60c,e,f** mit 3 Äquivalenten **53a** in trockenem Methylenchlorid bei Raumtemperatur erhält man in guten Ausbeuten die Dikationsalze **101c,e,f** in Form hellgelber Kristalle. Führt man die Alkylierung von **60f** unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen mit **53b** durch, so isoliert man in 70% das ethylierte Salz **102** (spektroskopische Daten s. Tabelle 18).



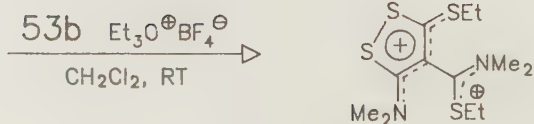
60



101



60f



102

2.1.3 Eigenschaften und spektroskopische Daten der Trimethylenmethandikationsalze

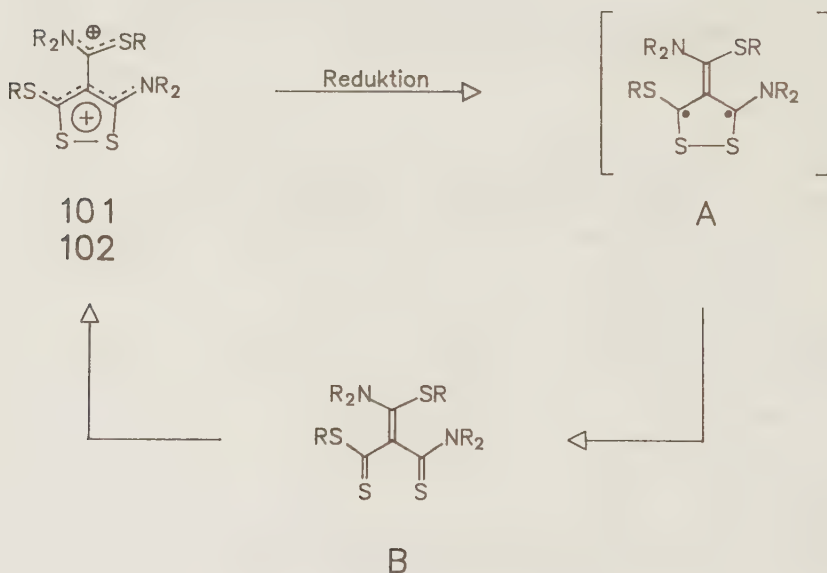
2.1.3.1 Cyclovoltammetrie

Die Trimethylenmethandikationsalze **101c,e,f** und **102** werden im Bereich von 0 V bis -1,5 V irreversibel reduziert. Bei allen vier Verbindungen tritt die irreversible Oxidationswelle für die Rückoxidation ($E^1_{\text{OX}}^*$) bereits nach Durchlaufen des ersten Reduktionsbereiches (E^1_{RED}) auf. Die Reduktionspotentiale sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Für Vergleichszwecke sind in Tabelle 19 auch die Reduktionspotentiale von **30**¹², **32**⁶⁰ und **29**⁵⁹ aufgeführt.

Tabelle 19: Reduktionspotentiale von **101c,e,f**, **102** und **30**¹², **32**⁶⁰, **29**⁵⁹, [V, Ag/AgCl, in CH₃CN], Spannungsvorschubgeschwindigkeit: 250 bis 450 mV/sec.

Verb.	E^1_{RED}	E^2_{RED}	$E^1_{\text{OX}}^*$
101c	-0.07	-1.45	+0.39
101e	0.00	-1.33	+0.38
101f	-0.09	-1.44	+0.36
102	-0.36	-1.47	+0.74
alle Übergänge sind irreversibel			
30 32 29	-0.19 ^{a)} -0.02 ^{a)} +0.38	-1.10 -0.32 ^{a)}	+0.89
Pt-Elektrode a) reversibel			
* Potentiallage der bei der Rückoxidation auftretenden Stufe			

Vermutlich werden die Dikationsalze **101** und **102** unter Aufnahme von zwei Elektronen zu Diradikalen **A** reduziert, die in einer sehr schnellen Folgereaktion unter Sprengung der S-S-Bindung den 1,2-Dithioliumring zu den stabilen Ketenmercaptalen **B** öffnen (EEC-Mechanismus)¹²⁷. Daraus folgt, daß kein reversibler Übergang zu beobachten ist. Ein stabiles Trimethylenmethandiradikal **A** ist somit cyclovoltammetrisch nicht nachweisbar. Ein ECE-Mechanismus¹²⁷ (wie für die Trithione **60** beschrieben, s. 1.4.1) ist auch im Falle der Reduktion von **101** und **102** nicht auszuschließen.



Die Dikationsalze **30** und **31** (s. Einleitung) mit 1,3-Dithioliumeinheiten zeigen dagegen reversible Übergänge⁶⁰, was für die Existenz stabiler Radikalkationen und Diradikale spricht. **101** und **102** werden leichter reduziert als **30** und **31** (s. Tabelle 19).

101 und **102** zeigen bei höherem Reduktionspotential (E^2_{RED}) einen weiteren irreversiblen Übergang, der vermutlich einer Reduktion der Thiocarbonylfunktion¹⁶⁰ zu Radikal- oder Dianionen entspricht.

2.1.3.2 Elektronenspektren

Die Elektronenspektren der Trimethylenmethandikationsalze **101** und **102** zeigen verglichen mit den Trithionen **60** nur vier intensive Absorptionsbanden (s. Tabelle 6 und 18). Alkylierung am Thiocarbonylschwefel führt, wie bereits unter 1.4.2 erwähnt, zum Verschwinden der $n \rightarrow \sigma^*$ Bande¹³⁷.

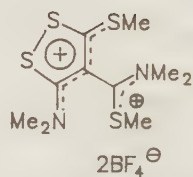
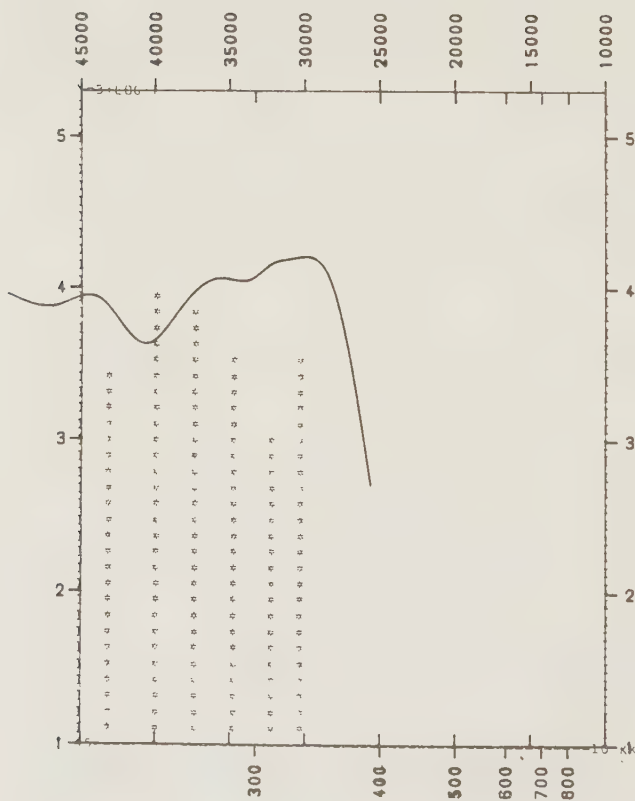
Gegenüber **63** ($\lambda_{\text{max}} = 344 \text{ nm}$ in CH_3CN) absorbiert **101f** um 10 nm kürzerwellig. Eine zusätzliche Akzeptorsubstitution in 4-Position von **63** führt, wie für Merocyanine typisch, zu einer Stabilisierung des HOMO und somit zu der beobachteten Blauverschiebung¹⁶¹.

Abbildung 10 zeigt das Elektronenspektrum von **101f**, das durch ein PPP-Verfahren^{52a,54} sehr gut beschrieben wird. Die längstwellige Absorptionsbande wird mit 335 nm berechnet; in Acetonitril absorbiert **101f** bei 334 nm.

Der erste angeregte Zustand entspricht nach der berechneten Konfigurations-Wechselwirkung (CI) zu 33% dem HOMO-LUMO ($\pi_7 - \pi_8^*$)-Übergang und zu 58% dem $\pi_6 - \pi_8^*$ -Übergang (s. Abbildung 11). Dieser stark gemischte angeregte Zustand weist auf den aromatischen Charakter der Trimethylenindikationsalze hin. In Abbildung 11 sind zusätzlich die Orbitaldiagramme des Trimethylenmethans (**103**) gezeigt. Die Orbitale π_6 und π_8^* von **101f** lassen sich mit dem HOMO und dem LUMO 1 von **103** vergleichen. Da die PPP-Rechnung das gemessene Spektrum gut beschreibt, kann angenommen werden, daß in **101f** eine bestmögliche Konjugation vorliegt. Aufgrund der Ähnlichkeit der beteiligten Grenzorbitale π_6 und π_8^* in **101f** und im Trimethylenmethan (**103**) kann **101f** als ein donorstabilisiertes Y-förmiges Trimethylenmethandikation bezeichnet werden (s. Abbildung 11).

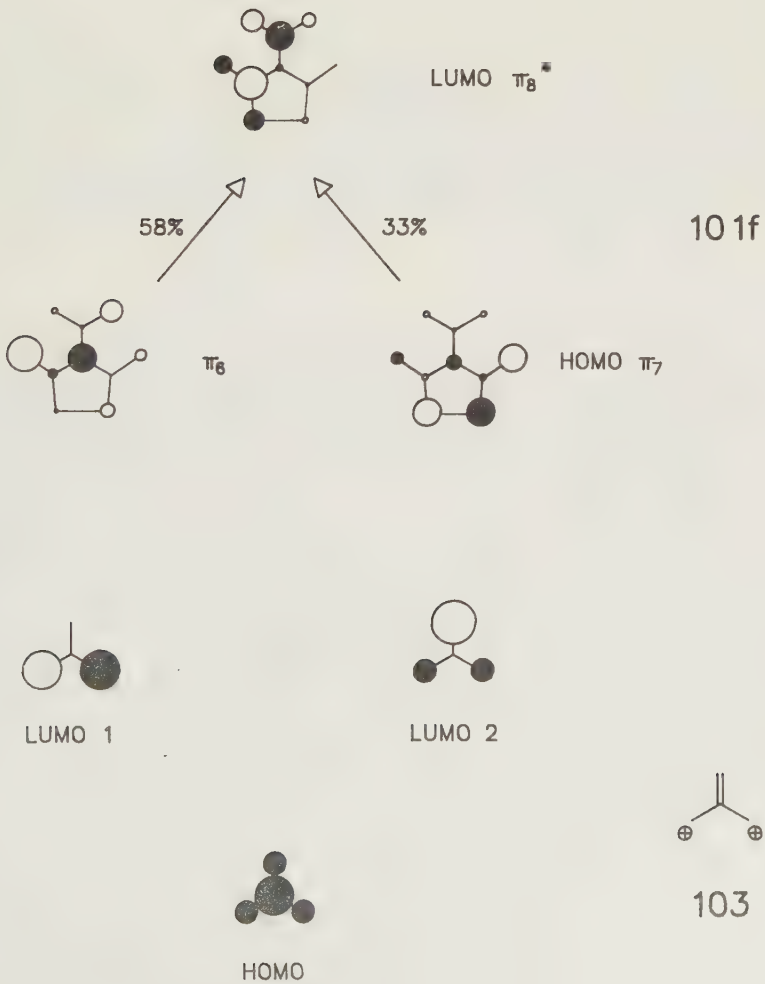
Abbildung 10:

Gemessenes und berechnetes Elektronenspektrum von 101f



101f

Abbildung 10: Grenzorbitale von Trimethylenmethandikationsalz 101f und Trimethylenmethandikation 103



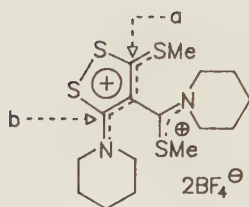
2.1.4 Reaktionen der Trimethylenmethandikationsalze

2.1.4.1 Umsetzung mit Malononitril

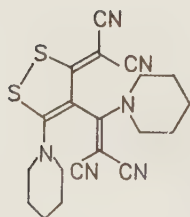
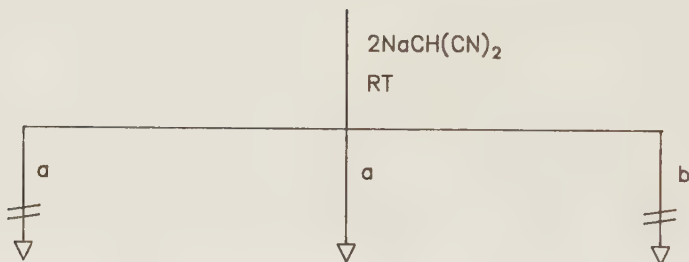
Als Allylkationen sollten **101** und **102** an C-3 und C-5 auf vielfältige Art und Weise mit Nukleophilen reagieren^{106,112,122}. Setzt man **101c** mit Natriummalononitril in trockenem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur um, so erhält man nach chromatographischer Aufarbeitung das push-pull-substituierte, leuchtend orangerote 1,3-Butadien **104** in 65% Ausbeute (spektroskopische Daten s. Tabelle 21). Das erwartete C-3-Substitutionsprodukt **105** tritt nicht auf. Ähnliche Ringöffnungsreaktionen von 1,2-Dithioliumsalzen mit N- und O-Nukleophilen unter Schwefel-Extrusion sind in der Literatur schon mehrmals beschrieben worden^{81d,91b,108,162}.

Die Zusammensetzung von **104** wird durch die Elementaranalyse und das Massenspektrum belegt. Zwischen den beiden Isomeren **104** und **104a** konnte anhand der spektroskopischen Daten nicht eindeutig entschieden werden. Die Zuordnung der Signale im ¹³C-NMR-Spektrum erfolgte durch Vergleich mit ¹³C-chemischen Verschiebungen push-pull-substituierter Butadiene vom Typ **106**^{148b,163}.

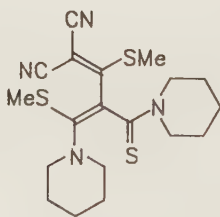
Im Massenspektrum tritt bei $m/e = 128$ (39%) ein Peak auf, der dem Thiocarbamoylkation (**104**) zugeordnet werden könnte. Im ¹³C-NMR-Spektrum erscheint ein Signal bei $\delta = 193$ ppm im Bereich, der für eine Dithioestergruppierung, wie sie in **104a** vorliegt, zu hoch liegt ($\delta_{SCSMe} = 230$ ppm¹³⁵). Der Primärangriff des Dicyanomethylenanions ist außerdem am C-3 wahrscheinlicher (Weg a), und das spricht für die Bildung von **104**.



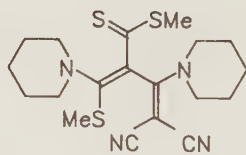
101c



105



104

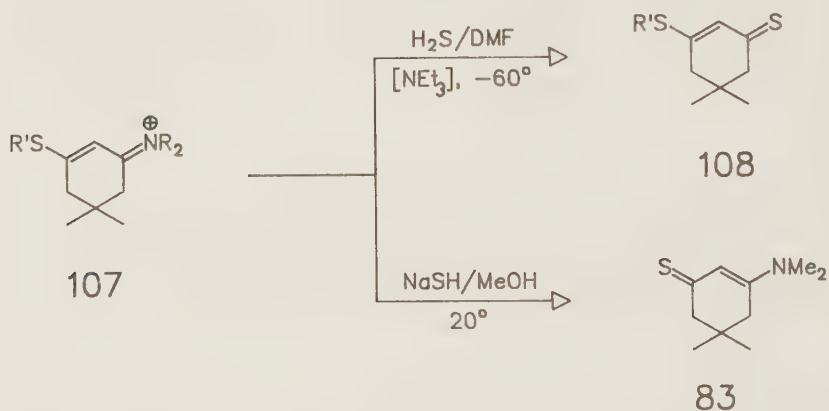


104a

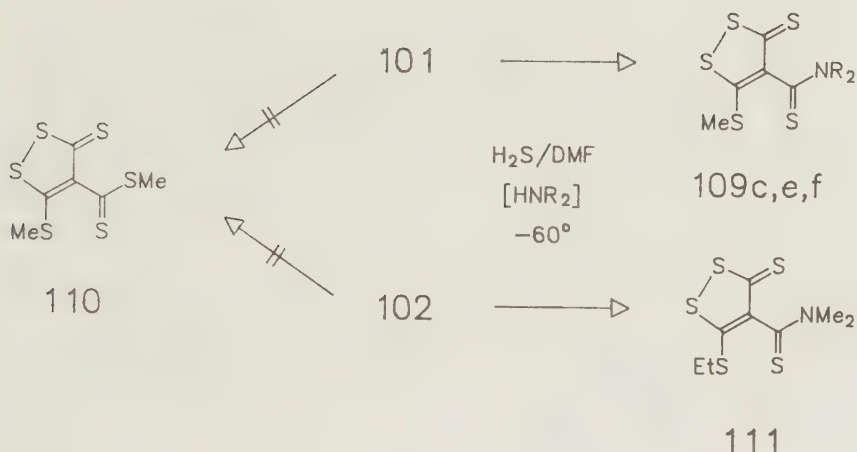
Die stark alternierenden ^{13}C -chemischen Verschiebungen entlang der Butadienkette weisen auf eine entsprechende Alternanz der π -Ladungsdichten und somit auf den polymethinischen Zustand von **104** hin^{148,149}. Zwei intensive Absorptionsmaxima im Elektronenspektrum unterstreichen den push-pull-Charakter von **104** (s. Tabelle 21).

2.1.4.2 Umsetzung mit Schwefelwasserstoff

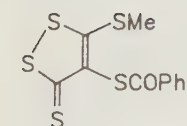
Enthiolthione vom Typ **108** sind noch wenig bekannt^{115c,164} (s. auch 1.1). Die Thiolyse von 3-alkylthiosubstituierten Iminiumsalzen **107** mit Schwefelwasserstoff oder Alkylmercaptanen bei -60 bis -40°C liefert in dipolar aprotischen Lösungsmitteln (DMF, DMSO, Pyridin) **108** in sehr guten Ausbeuten^{165a}. Zusatz katalytischer Mengen von Aminen beschleunigt die Reaktion¹⁶⁶. Führt man die Thiolyse von **107** in Methanol bei 20°C mit Natriumhydrogensulfid durch, so entstehen die Enaminothione vom Typ **83**^{115c,165b}.



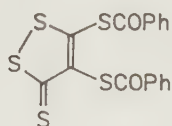
Die Trimethylenmethandikationsalze **101** und **102** lassen sich mit Schwefelwasserstoff in DMF bei -60°C in sehr guten Ausbeuten zu den 3-alkylmercaptosubstituierten Trithionen **109** und **111** thiolyseren (spektroskopische Daten s. Tabelle 22). Bei der Thiolyse wird nur eine Dimethylaminogruppe ausgetauscht, und das gewünschte pergeschwefelte Trithion **110** konnte nicht isoliert werden.



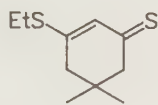
Die orangegelben Trithione **109** und **111** absorbieren um ca. 40 nm längerwellig als die entsprechenden 3-aminosubstituierten Trithione **60** (s. Tabelle 6). Erwartungsgemäß resultiert mit abnehmender Donorstärke an C-5 eine Stabilisierung des LUMO π^*_8 von **60** (s. Abbildung 7 und Tabelle 23). Die beobachtete Bathochromie gegenüber **108**^{115c} läßt sich auf eine Verlängerung des Chromophors zurückführen.



423 (CHCl_3)⁷⁹



452 (CHCl_3)⁷⁹



108

363 (CH_2Cl_2)^{115c}

Tabelle 23: λ_{max} (nm) einiger Enthiolthione ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang)

Tabelle 22: Spektroskopische Daten von 109c,e,f und 111

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
109c	1.53-1.85 m 6H, β -, δ -Pip 2.68 s 3H, SCH_3 3.28-3.56 m 2H, α - 4.03-4.38 m 2H, Pip	1508 C=C 1137 C=S 768/735	435 (4.00) 306 (4.21) 233 (4.18)
109e	2.70 s 3H, SCH_3 3.43-3.58 m 2H, 3.65-3.88 m 4H, 4.18-4.45 m 2H,	1507 C=C 1111 C=S 767/737	431 (4.00) 305 (4.21) 233 (4.13) 207 (4.07)
$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm] (CDCl_3)			
205.00 s C-3 188.18 s C-4' 170.00 s C-5 145.46 s C-4 48.24 t 45.32 t 27.22 t $-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$ 25.40 t 24.14 t 16.29 q SCH_3 109c			
109f	2.70 s 3H, SCH_3 2.90 s 3H, NCH_3 3.50 s 3H, NCH_3	1530 C=C 1123 C=S 771/750	430 (4.01) 311 (4.15) 292 (4.12) 228 (4.20)
111	1.38-1.58 t 3H, SCH_2CH_3 3.05-3.33 m 5H, SCH_2CH_3 3.15 s NCH_3 3.53 s 3H, NCH_3	1539 C=C 1121 C=S 771/745	432 (4.01) 315 (4.12) 292 (4.10) 231 (4.20)

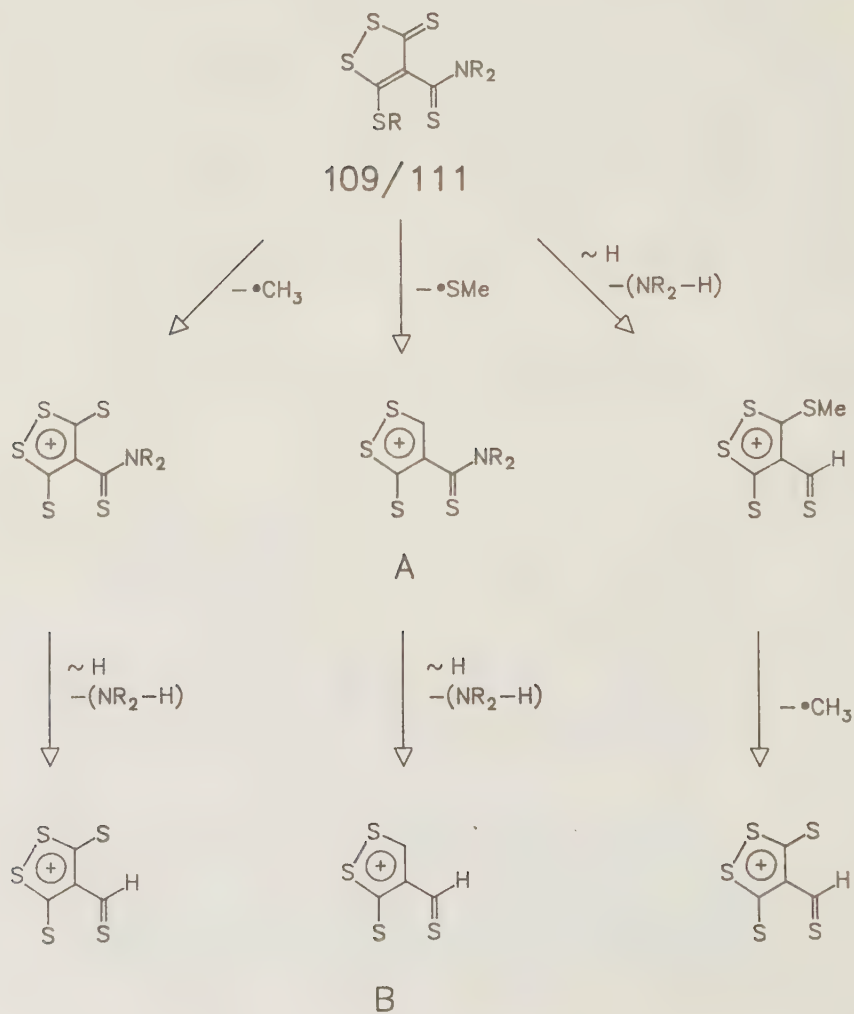
Die Zuordnung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale von 109c erfolgte durch Vergleich mit den Daten der in Tabelle 16 aufgeführten Verbindungen. Die C-3- und C-4-Kohlenstoffatomsignale sind gegenüber denen von 60c tieffeldverschoben, was aufgrund der geringeren Ladungsdichte erwartet wird. Gleichzeitig zeigt das C-5-Signal eine Hochfeldverschiebung (s. Tabelle 22).

In Tabelle 24 sind die relativen Intensitäten der wichtigsten Ionen in den Massenspektren der Trithione **109** und **111** zusammengefasst. Mit Ausnahme von **109f** treten in den Massenspektren sehr intensive Signale der Molekülionen auf, bei **111** entspricht der Molekülpeak dem Basispeak. In Schema 19 ist allgemein das Fragmentierungsverhalten der 5-alkylmercaptosubstituierten Trithione **109** und **111** dargestellt. Die Triebkraft dieser Fragmentierungsprozesse ist die Bildung stabiler aromatischer Ionen. Beispielsweise sei die wichtigste Fragmentierung (100%) bei **109**, die leichte Abspaltung der Methylmercapto- und der jeweiligen Aminogruppe unter Ausbildung der stabilen aromatischen Fragmentierungsprodukte **A** (m/e $_{109c} = 260$, m/e $_{109e} = 262$) und **B** (m/e $_{109f} = 177$), aufgeführt. Im Falle von **109c,f** beweist das Auftreten metastabiler Peaks m^* die ($M^+ - SMe$)-Fragmentierung.

Tabelle 24: Relative Intensitäten der wichtigsten Ionen in den EI-Massenspektren von **109c,e,f** und **111**

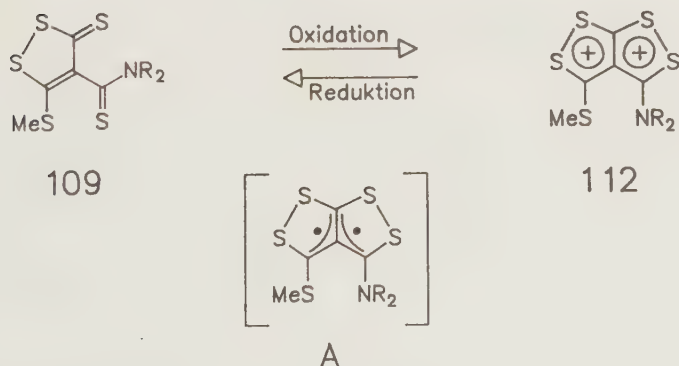
Verb.	m/e (70 eV)
109c 170°C	307 (M^+ , 90%); 292 ($M^+ - CH_3$, 8%); 260 ($M^+ - SMe$, 100%, m^* : 220.19); 224 ($M^+ - C_5H_9N$, 44%); 209 (224 $-CH_3$, 76%); 177 (260 $-C_5H_9N$, 88%); 152 (260 $-CS_3$, 6%); 128 ($S=C-C_5H_{10}N$, 37%); 91 ($S=C-SMe$, 14%); 84 ($C_5H_{10}N$, 90%)
109e 140°C	309 (M^+ , 81%); 294 ($M^+ - CH_3$, 9%); 276 ($M^+ - S$, 3%); 262 ($M^+ - SMe$, 100%, m^* : 222.15); 224 ($M^+ - C_4H_7NO$, 20%); 209 (224 $-CH_3$, 41%); 177 (262 $-C_4H_7NO$, 209 $-S$, 91%); 154 (262 $-CS_3$, 6%); 130 ($S=C-C_4H_8NO$, 23%); 91 ($S=C-SMe$, 16%); 86 (C_4H_8NO , 56%)
109f	267 (M^+ , 48%); 252 ($M^+ - CH_3$, 9%); 220 ($M^+ - SMe$, 64%); 209 (252 $-C_2H_5N$, 27%); 188 (220 $-S$, 6%); 177 (220 $-C_2H_5N$, 100%); 133 (177 $-CS$, 12%); 88 ($S=C-NMe_2$, 37%)
111 120 - 130°C	281 (M^+ , 100%); 252 ($M^+ - C_2H_5$, 45%); 220 ($M^+ - SC_2H_5$, 45%); 209 (252 $-C_2H_5$, 50%); 177 (220 $-C_2H_5N$, 43%); 112 (220 $-CS_3$, 14%); 88 ($S=C-NMe_2$, 66%)

Schema 19: Hauptfragmentierungswege von **109** und **111** unter den Bedingungen der EI-Massenspektrometrie
 $\sim H$: H-Wanderung



(m/e : 177)

Die Trithione **109** und **111** werden analog den 5-aminosubstituierten Trithionen **60** irreversibel oxidiert und reduziert (Mechanismus s. 1.4.1). **109** und **111** zeigen verglichen mit **60** ähnliche Oxidationspotentiale (s. Tabelle 10 und 25), und werden bei +0.89 bis +0.94 V irreversibel zu den Dikationen **112** oxidiert (s. Schema 20). Dieser irreversible Zweielektronenübergang wird durch ein ähnliches Reduktionsverhalten der auf chemischen Weg hergestellten Dikationsalze **112** belegt (s. 2.2.4.1). Die Reduktionspotentiale für die Rückreduktion der elektrochemisch gebildeten Dikationen **112** zur Neutralverbindung **109** sind gegenüber denen von **80** zu **60** um 0.35 V anodisch verschoben (s. Tabelle 10). Diese wesentlich leichtere Reduzierbarkeit von **112** läßt sich durch eine Stabilisierung des LUMO π^*_8 , bedingt durch den schwächeren Donor an C-5, einfach erklären (s. Abbildung 7). Ein stabiles Trimethylenmethan-diradikal **A** kann cyclovoltammetrisch nicht beobachtet werden (s. Schema 20).



Schema 20: Elektrochemische Oxidation von **109**

109c,f werden wesentlich leichter reduziert als die entsprechenden 5-aminosubstituierten Trithione **60c,f** (s. Tabelle 8). Vermutlich wird bei **109c,f**, wie schon für **60** formuliert, ebenfalls die S-S-Bindung reduktiv gespalten (s. Schema 15).

Tabelle 25: Elektrochemische Daten von **109** und **111**

alle Übergänge sind irreversibel,

[V, Goldelektrode vs. Ag/AgCl, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$]

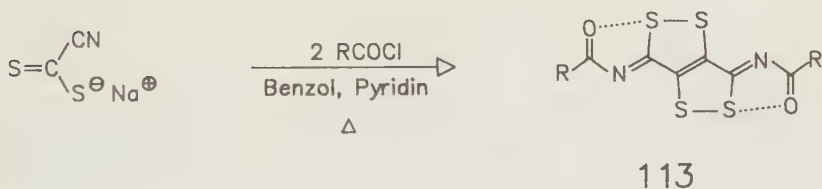
Spannungsvorschubgeschwindigkeit: 250 bis 450 mV/sec.

Verb.	E_{Ox}	$E_1^* \text{ Red}$	$E_2^* \text{ Red}$	E_{Red}	$E^* \text{ Ox}$
109c	+0.89	+0.35		-0.96	-0.38
109e	+0.94	+0.34	+0.26		
109f	+0.89	+0.36	+0.23	-1.02	-0.37
111	+0.94	+0.30	+0.18		
* Potentiallage der bei der Rückoxidation /-reduktion auftretenden Stufe					

2.2 Tetrathiapentalendikationsalze

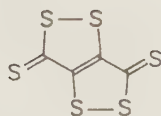
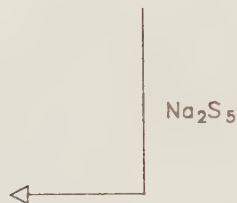
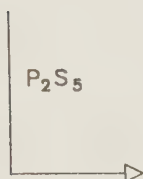
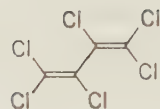
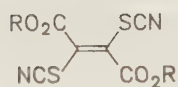
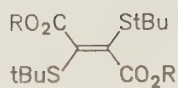
2.2.1 Literaturübersicht

1977 stellten Kibbel und Mitarbeiter¹²⁶ das erste 1,2-Dithiolodithiol **113** her. Erhitzen von Cyandithioformiaten in Pyridin/Benzol mit Säurechloriden lieferte in einer Eintopfreaktion die intensiv gelborangen Bisacyliminoderivate **113** in bis zu 70% Ausbeute. Für **113** werden wie für das Dithiol **72** starke intramolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Carbonylsauerstoff der Acyliminogruppen und dem Dithiol-Ringsystem diskutiert.

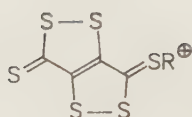


Fanghänel^{36,39,40} erhielt durch Schwefelung von 2,3-Di-tert-butylthio-fumarsäuredialkylestern mit Phosphorpentasulfid in Toluol das Dithiolodithion **16** in bis zu 15% Ausbeute. Die Reaktion von Perchlorbutadien mit Natriumpentasulfid in DMF, DMSO oder HMPT führte in verbesserter Ausbeute (40%) zu **16**. 2,3-Dithiocyanato-fumarsäureester³⁷ sind weitere mögliche Vorstufen für den Aufbau von **16**.

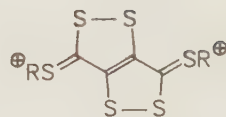
16 ließ sich gezielt zum Monothion bzw. Dion mit Quecksilberacetat entschwefeln. Die Alkylierung von **16** mit Bis-ethoxy-carbonium-hexachloroantimonat lieferte die sehr feuchtigkeitsempfindlichen Salze **114** und **115**.



16

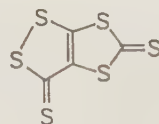
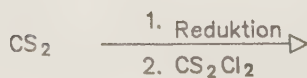


114



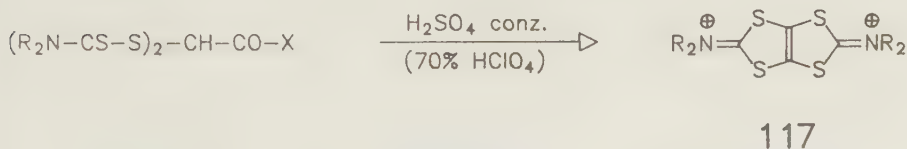
115

Die Synthese des gemischten 1,2-Dithiolo-1,3-dithiols **116** wurde von Papavassiliou¹⁶⁷ beschrieben.

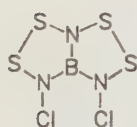
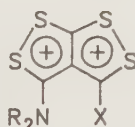


116

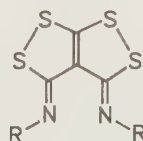
Tetrathiapentalene mit dem 1,3-Dithiolodithiol-Gerüst wurden von Schumaker¹⁶⁹ hergestellt. Cyclisierung der Bis(dithiocarbamate) in konzentrierter Schwefelsäure oder 70proz. Perchlorsäure lieferte die feuchtigkeitsempfindlichen Bis(dialkyliminiumsalze) **117** in Form farbloser Kristalle.



Die anorganischen 1,2-Dithiolodithiolanaloga **118** wurden erst kürzlich von Nöth und Mitarbeitern¹⁶⁸ hergestellt.

**118**

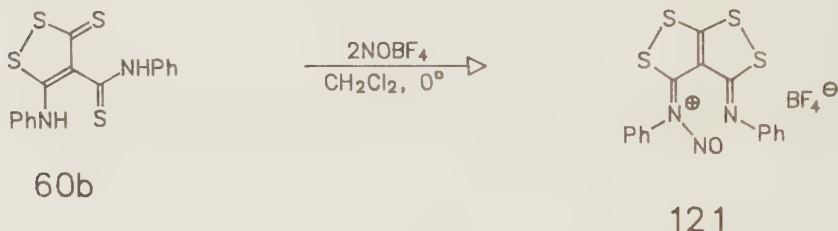
X: NR₂ **80**
SR **112**

**120**

Tetrathiapentalene vom Typ **80**, **112** und **120** sind bisher in der Literatur nicht beschrieben. Sie sollten ideale Ausgangsverbindungen für die Synthese des in der Einleitung vorgestellten 1,2-Dithiolodithions **19** sein. Als donorstabilisierte Trimethylenmethansysteme sollten sich **80** und **112** ferner zur Untersuchung einer möglichen Y-Stabilisierung eignen. Verbindungen vom Typ **120** können als heteroaromatische Trimethylenmethane¹⁵⁶ aufgefaßt werden. Die unter 1.3.2 und 2.1.4.2 hergestellten Trithione sind potentielle Vorstufen für die Synthese der neuen Heterobicyclen **80**, **112** und **120**.

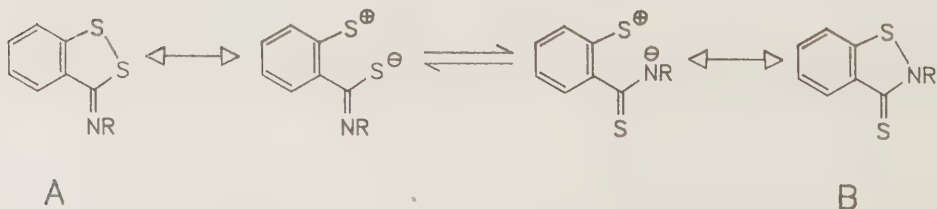
2.2.2 Oxidation von 60a,b

Setzt man **60b** mit zwei Äquivalenten Nitrosyltetrafluoroborat¹⁷⁰ in trockenem Methylenchlorid unter Eiskühlung um, so isoliert man die hellorange, sehr feuchtigkeitsempfindliche Verbindung **121** in 17% Ausbeute (spektroskopische Daten s. Tabelle 26). Zusätzlich zu einer Oxidation ist Nitrosierung eingetreten. UV/VIS-spektroskopisch läßt sich eine rasche Zersetzung in Lösung nachweisen. Die Struktur von **121** konnte nicht eindeutig gesichert werden.

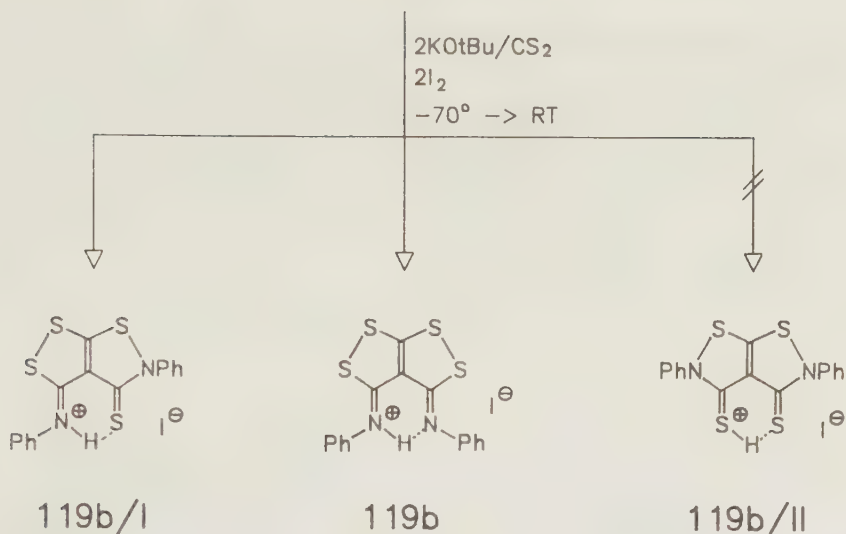


Die Oxidation des Dithiolats von **42b** mit zwei Äquivalenten Iod liefert direkt das Salz **119b** in 84% Rohausbeute als gelbes, schwerlösliches Pulver (spektroskopische Daten s. Tabelle 26). Die Zusammensetzung der Verbindung wird eindeutig durch die Elementaranalyse und das Massenspektrum belegt. Zu diskutieren sind auch die Strukturisomeren **119b/I** und **119b/II**. Diese können durch Dimroth-Umlagerung¹⁷¹ aus **119b** entstehen.

Die Dimroth-Umlagerung¹⁷¹ ist bei 3-Imino-1,2-benzodithiolen sehr intensiv untersucht worden. N-arylsubstituierte Verbindungen zum Beispiel treten nur in der Form **A** auf. Dies spricht eher für die Struktur **119b**.



42b



Im 1H -NMR-Spektrum erscheinen die Aromatenprotonen als verbreiter-
tes Signal bei 7.53 ppm, was mit den Strukturen **119b** und **119b/II**
vereinbar ist.

Aus den Untersuchungen an N-substituierten 1,2-Benzodithiolen **A**
und 1,2-Benzisothiazolinthionen **B** ist bekannt, daß N-Ethyl-1,2-
benzisothiazolinthion nicht basisch ist¹⁷¹. Ein Hydrochlorid von **B**
wird nicht erhalten. Man kann daraus schließen, daß das erhaltene
Salz sich nicht von der Struktur **119b/II** ableitet.

Die angeführten Gründe machen **119b** als Oxidationsprodukt wahr-
scheinlich, eine eindeutige Strukturzuordnung sollte mit Hilfe von
 ^{13}C -NMR-Daten möglich sein. Wegen der Schwerlöslichkeit von **119b**
konnte nur ein ^{13}C -NMR-Spektrum in der Hitze in d_6 -DMSO angefer-
tigt werden. Die so erhaltenen Daten sind nicht mit **119b**, sondern
nur mit der Verbindung **122** vereinbar (s. Tabelle 26). Die Zuord-
nung der Signale erfolgte durch Vergleich mit den ^{13}C -chemischen
Verschiebungen von **60b** und von Benzthiazol¹⁷².

5-(N-Phenyl-imino)-1,2,4-dithiazole zeigen häufig eine thermische Umlagerung zu den entsprechenden Benzthiazolderivaten¹⁷³.

Für die Umlagerung von **199b** zu **122** wird folgender Mechanismus vorgeschlagen: im einleitenden Schritt der Umlagerung von **119b** zu **122** erfolgt Sprengung der S-S-Bindung mit anschließender bzw. gleichzeitiger 1,5-Cyclisierung^{173c} zu **A**. Durch Prototropie erfolgt Aromatisierung von **A** und man erhält das stabile 4-benzthiazolo-substituierte Trithion **122**.

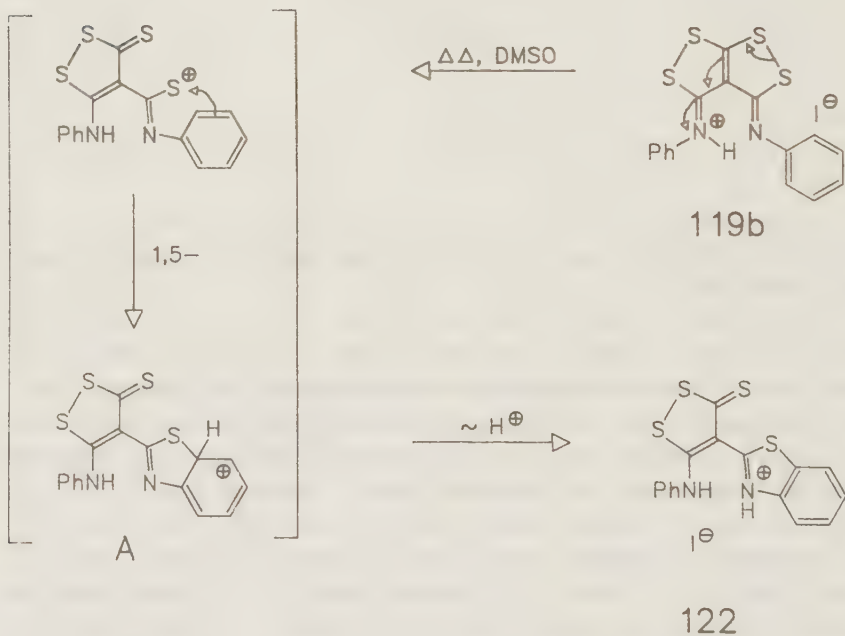
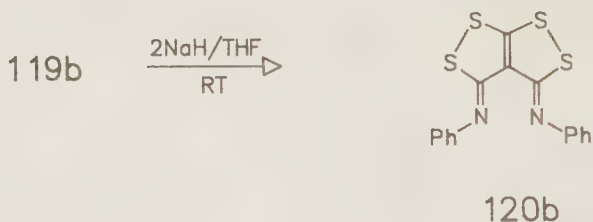


Tabelle 26: Spektroskopische Daten von 119b, 121 und 122

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) $\checkmark$ [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} (log ϵ)
119b	7.53 mc Ar-H d_6 -DMSO	1555 1446 1208 755	380 328 294 246 210 qual.
122	$^{13}\text{C-NMR}$ (d_6 -DMSO)	δ [ppm]	
201.23 s C-3 130.16 d Cm 178.01 s C-5 129.94 d 166.79 s C-2' 128.73 d Cp 162.98 s C-8' 127.47 d Co 147.98 s C-9' 126.37 d 142.49 s C-4 125.14 d C-7' 137.98 s C_{ipso} 122.00 d C-4' 121.74 d C-6' 121.35 d C-5'			
Masse 140°C 20 eV			
360 ($\text{M}^+ + 2$, 8%); 358 (M^+ , 11%); 327 ($\text{M}^+ - \text{HS}$, 4%); 293 (358 $-\text{HS}_2$, 2%); 254 (I_2 , 18%); 128 (HI, 100%); 93 ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2$, 2%)			
121	7.63 m Ar-H 7.93-8.28 m CD_3NO_2	1617 1558 1470 1084 BF_4^- 758	382 * 325 304 290 220
* Die Extinktion verändert sich ab ca. 350 nm			

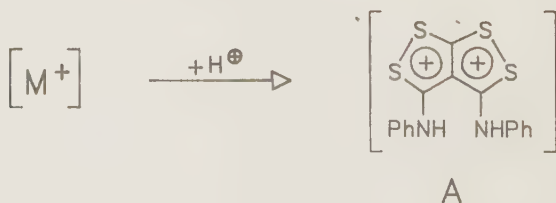
119b läßt sich mit Natriumhydrid in trockenem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur deprotonieren und man erhält das Tetrathiapentalen **120b** als oranges, schwerlösliches Pulver in 84% Ausbeute (spektroskopische Daten s. Tabelle 28). Die Zusammensetzung von **120b** wird durch ein hochauflösendes Massenspektrum ($130^\circ/20$ eV) und durch die Elementaranalyse eindeutig belegt.

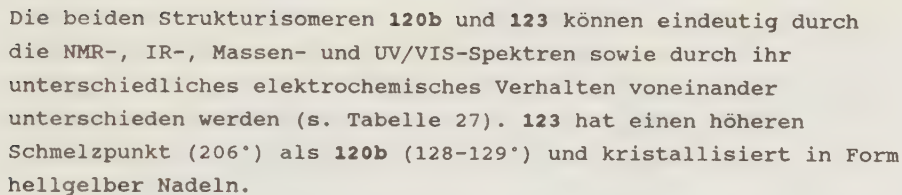


Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist das Signal der Aromatenprotonen der Neutralverbindung **120b** gegenüber der protonierten Verbindung **119b** hochfeldverschoben, das Aufspaltungsmuster ist identisch mit dem von **119b** (s. Tabelle 26 und 27).

Die IR-Spektren von **119b** und **120b** zeigen nur wenige intensive Absorptionsbanden, was für eine symmetrische Struktur beider Verbindungen spricht.

In den Massenspektren von **119b** und **120b** beobachtet man jeweils einen intensiven $(M+2)$ -Peak. Die Aufnahme von zwei Protonen wird durch die Ausbildung eines stabilen aromatischen Dikations entsprechend Formel **A** begünstigt.





Die Elektronenspektren von **120b** und **123** werden durch ein PPP-Verfahren^{52,54} sehr gut beschrieben (s. Abbildung 12). Die längstwellige Bande von **120b** wird mit 377 nm ($\log f = 3.85$) berechnet und entspricht zu 96% dem HOMO-LUMO-Übergang. Die gemessene Bande liegt in Benzol bei 372 nm ($\log \epsilon = 3.69$). Der längstwelligen Absorptionsbande ist im Elektronenspektrum eine Schulter bei 445 nm vorgelagert, die einem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet werden kann. Für die Farbe von **120b** (orange) ist der Ausläufer der längstwelligen Absorptionsbande bis ca. 550 nm verantwortlich.

Die berechnete langstwellige Bande von **123** (400 nm, $\log f = 4.08$) entspricht zu 91% dem HOMO-LUMO-Übergang und stimmt gut mit der gemessenen (393 nm, $\log \epsilon = 4.16$ in Benzol) überein. In **123** wird

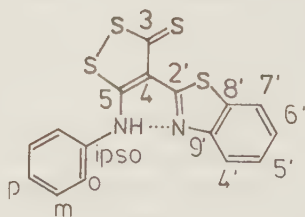
der $n-\pi^*$ -Übergang nicht mehr beobachtet. Dies kann als Beleg für die intramolekulare Wasserstoffbrücke gewertet werden (s. auch 2.2.2.1).

Die längstwellige Absorptionsbande von **123** (in CH_3CN) ist um 11 nm gegenüber der des 4-cyansubstituierten Trithions **74** (s. 1.4.2) rotverschoben. Dies ist auf eine Verlängerung des Chromophors zurückzuführen.

Wegen der Schwerlöslichkeit von **120b** konnte ein ^{13}C -NMR-Spektrum nur in der Hitze in d_7 -DMF erhalten werden. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen sprechen nicht für **120b**, sondern für die Struktur des 4-benzthiazolosubstituierten Trithions **123**. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich mit den ^{13}C -Daten von **60b** (s. Tabelle 15) und **122** (s. Tabelle 26).

^{13}C -NMR δ [ppm] d_7 -DMF

201.10	C-3	130.67	C_m
178.75	C-5	129.14	C_p
164.00	C-2'	126.91	C_4'
162.67	C-8'	125.70	C-7'
148.91	C-9'	125.60	C_o
139.06	C-4	122.19	C-6'
131.07	C_{ipso}	121.78	C-5'



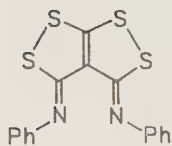
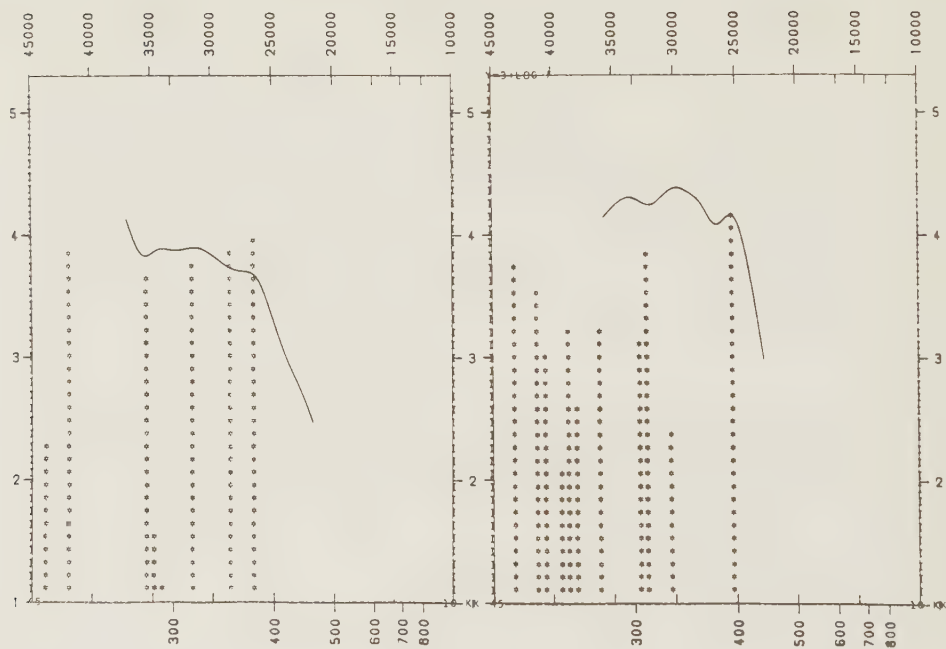
123

Für **120b** ist laut ^1H -NMR-Daten (s. Tabelle 26 und 27) auch eine symmetrische Trimethylenmethanstruktur anzunehmen (s. Strukturdiskussion für **119b**). Infolge der thermischen Instabilität von **119b** und **120b** konnte aber keine eindeutige Strukturzuordnung getroffen werden.

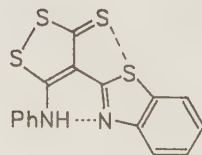
Tabelle 27: Spektroskopische Daten von 120b und 123

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ $\delta[\text{ppm}]$	IR (KBr) $[\text{cm}^{-1}]$
120b	7.43 mc Ar-H CDCl ₃	1560 1447 1207 695
123	7.43-7.79 m 7H, Ar-H 8.07-8.22 m 2H, d ₇ -DMF	1595 1552 1470 1451 1366/1345 1214 756
UV/VIS λ_{max} [nm] (log ϵ)		
120b	288 (4.03) ^{a)} 242 (4.28) CH ₃ CN a) breiter Ausläufer bis ca. 550 nm	372 (3.69) 445 Schulter 320 (3.89) 289 (3.88) Benzol
123	383 (4.19) 330 (4.39) 296 (4.31) CH ₃ CN	393 (4.16) 335 (4.39) 293 (4.31) 252 (4.20) 212 (4.60) Benzol
CV [V] Goldelektrode vs. Ag/AgCl, Bu ₄ N ⁺ PF ₆ ⁻ , DMF alle Übergänge sind irreversibel * Potentiallage der bei der Rückreduktion auftretenden Stufe		
	120b E _{ox} +0.40 E _{Red} +0.04	123 +1.34 -0.59
MS (m/e)		
120b 130/140° 20 eV	360 (M ⁺ +2, 94%); 358 (M ⁺ , 31%); 344 (M ⁺ +2 -NH ₂ , 29%); 327 (M ⁺ +2 -SH, 77%); 293 (M ⁺ -HS ₂ , 20%); 160 (327 -C ₆ H ₅ NCS ₂ , 20%); 135 (C ₆ H ₅ NCS, 20%); 93 (C ₆ H ₅ NH ₂ , 100%); 77 (C ₆ H ₅ , 20%)	
123 180/190° 70 eV	358 (M ⁺ , 52%); 325 (M ⁺ -SH, 4%); 293 (M ⁺ -HS ₂ , 13%); 135 (C ₆ H ₅ NCS, 2%); 103 (C ₆ H ₅ NC, 13%); 77 (C ₆ H ₅ , 8%); 44 (C=S, 100%)	

Abbildung 12: Gemessene und berechnete (PPP)^{52a} Elektronenspektren von 120b und 123



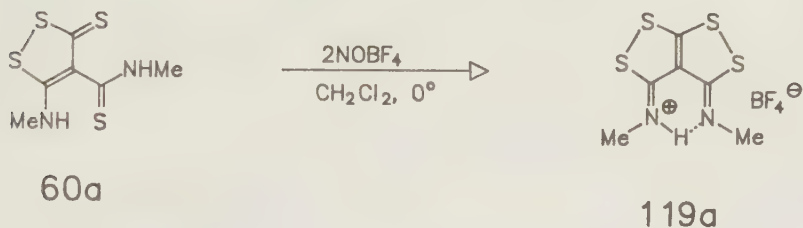
120b



123

Das Oxidationsprodukt von **60a** sollte die bei **119b** und **120b** beobachtete thermische Umlagerung¹⁷² nicht zeigen.

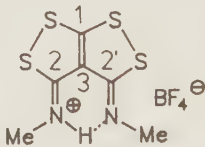
Läßt man **60a** unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wie für **60b** beschrieben, mit zwei Äquivalenten Nitrosyltetrafluoroborat reagieren, so erhält man die hellgelbe Verbindung **119a** in annähernd quantitativer Ausbeute (spektroskopische Daten s. Tabelle 28).



Das Elektronenspektrum von **119a** wurde mit PPP^{52,54}-Verfahren berechnet. Die längstwellige Absorptionsbande entspricht zu 98% dem HOMO-LUMO ($\pi_7-\pi_8^*$)-Übergang (s. Abbildung 13). Die Grenzorbitale werden am besten durch die Cyaninteilstruktur **119a/I** beschrieben. Der HOMO-LUMO-Übergang kann einem starken Charge-Transfer der Iminogruppe zum Dithioliumring zugeordnet werden. Die Orbitaldiagramme sind somit mit der Annahme einer planaren Struktur vereinbar.

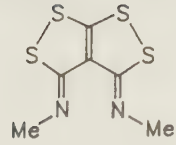
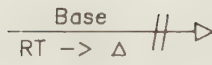
Die Interpretation der UV/VIS-spektroskopischen Daten wird durch die NMR-Daten gestützt. Das ¹H-NMR-Spektrum von **119a** zeigt für die N-Methyl-Protonen ein scharfes Singulett, das Signal bei $\delta = 9.40-9.75$ ppm ist einer starken intramolekularen N...H-N-Wasserstoffbrücke zuzuordnen. Im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtet man erwartungsgemäß ein 4-Linien Spektrum. Das symmetrische Y-förmige Grundgerüst gibt Anlaß zu drei Signalen, die N-Methyl-Kohlenstoffatome zu einem Signal (s. Tabelle 28).

Tabelle 28: Spektroskopische Daten von 119a

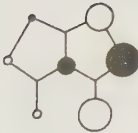
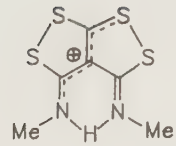
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm]	IR (KBr) ✓ [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [$\log \epsilon$]	
119a	3.25 s 6H, NCH_3 9.40-9.75 bs 1H, NH	3372 NH 1590 $\text{C}=\text{N}^+$ 1084 BF_4^- 533/522	357 (3.82) 317 (4.97) 278 (4.96) 260 (4.89) 227 (4.92) 206 (4.90)	
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm]				
184.38 C-1 169.94 C-2,2' 128.13 C-3 38.74 NCH_3 				
CV [V]	Goldelektrode vs. Ag/AgCl , $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$, CH_3CN alle Übergänge sind irreversibel			
E_{Red}	E^*_{Ox}	E^1_{Red}	E^2_{Red}	E^*_{Ox}
0.00	+0.46	-0.46	-1.41	-0.05
* Potentiallage der bei der Rückoxidation auftretenden Stufe				

Versuche, 119a mit Kaliumcarbonat, Natriumhydrid oder Hünig-Base zu 120a zu deprotonieren, hatten keinen Erfolg. Sowohl die Schwerlöslichkeit als auch der basische Charakter von 120a könnten die Ursache dafür sein. Von 3-Arylimino-4-chlor-5-alkylthio-1,2-dithiolen ist bekannt, daß sie relativ starke Basen sind¹⁷⁵.

119a



120a

LUMO π_B^* HOMO π_7 

119a/I

Abbildung 13: Grenzorbitale von 119a

2.2.2.1 Röntgenstrukturanalyse von 123

Die Röntgenstrukturanalyse von 123 wurde von H. Noth¹⁷⁴ durchgeführt. Geeignete Kristalle ließen sich durch Extraktion mit Benzol gewinnen.

Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ [$a = 19.914$ (4), $b = 7.738$ (1), $c = 20.380$ (6) Å, $\beta = 95.55$ (2)°; $Z = 8$, $d_r = 1.523$ g/cm³]. Die Elementarzelle enthält 2 mal 4 voneinander unabhängige Moleküle. Intensitätsmessungen (Synthex-R3-Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung) ergaben 5118 Reflexe, von denen 4011 mit $(I) \geq 2 \sigma(I)$ als beobachtet eingestuft wurden. Die Strukturlösung erfolgte nach der direkten Methode (SHELXTL), die Verfeinerung konvergierte bei $R = 5.4\%$.

Abbildung 14 zeigt die ermittelte räumliche Anordnung mit der Angabe einiger ausgewählter Bindungslängen sowie ORTEP-Stereoansichten von 123 und der Elementarzelle. Die Nummerierung der Atome ist Abbildung 14a zu entnehmen.

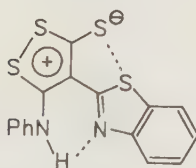
Die im folgenden diskutierten Bindungslängen sind für beide unabhängigen Moleküle gemittelt.

Die C3-C4- und C4-C5-Bindungen im Dithiolring (1.408 Å, 1.407 Å) liegen im Bereich der Länge partieller Doppelbindungen, die C3-S13-Bindung ist mit 1.667 Å um ca. 0.1 Å länger als eine reine C=S-Doppelbindung (1.56 Å) und liegt im typischen Bereich von bekannten Trithionen (s. 1.4.5). Die C5-N14-Bindung (1.327 Å) besitzt partiellen Doppelbindungscharakter (C=N 1.29 Å)^{158a}. Mit 1.462 Å ist die C4-C6-Bindung kürzer als eine normale $C_{sp}^2-C_{sp}^2$ -Einfachbindung (1.48 Å)⁴⁹.

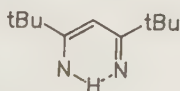
Die Atome S-1 bis N-14 liegen alle in einer Ebene, der Phenylring (C-14 bis C-19) ist aus dieser Ebene um 49.7° herausgedreht. Die Koplanarität des 1,2-Dithiolrings mit dem Benzthiazolring ist durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke N7...H14-N14 bedingt.

Wegen des kurzen N-N-Abstands von nur 2.626 Å ist sie besonders stabil¹⁷⁶. Es ist bekannt, daß 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin, bedingt durch den strukturell fixierten kurzen N-N-Abstand von 2.79 Å, eine stabile N...H-N-Brücke ausbildet^{176c}.

Das strukturverwandte β -Iminoamin **127**¹⁷⁶ bildet eine annähernd symmetrische N...H-N-Wasserstoffbrücke aus. Der berechnete¹¹⁹ N/N-Abstand in **127** beträgt 2.884 Å und ist wesentlich länger als in **123** (2.626 Å). Über die Symmetrie der N7...H14-N14-Wasserstoffbrücke in **123** kann keine eindeutige Aussage gemacht werden, jedoch sind die diskutierten Bindungslängen am besten mit der Grenzstruktur **123/I** zu beschreiben und sprechen dafür, daß H14 eher am N14 sitzt.



123/I



127

Der S-12...S-13-Abstand ist mit 3.035 Å um ca. 0.7 Å kürzer als die Summe der van der Waals-Radien (3.70 Å). Dies spricht für eine bindende Wechselwirkung im Sinne einer *no-bond*-Resonanz, wobei auch diese bindende Wechselwirkung die Koplanarität des Dithiolrings mit dem Benzthiazolring begünstigt.

Der kurze S₁₂-S₁₃-Abstand und die fast gleichen Bindungsabstände C3-C4 und C4-C5 in **123** sprechen für ein *heteroaromatisches Trimethylenmethan*, wie es von Wudl¹⁵⁶ auch für die Verbindung **93** formuliert wurde (s. 1.4.5).

Abbildung 14a: ORTEP-Darstellung von **123**; Bindungslängen in Å, Standardabweichungen in Klammern

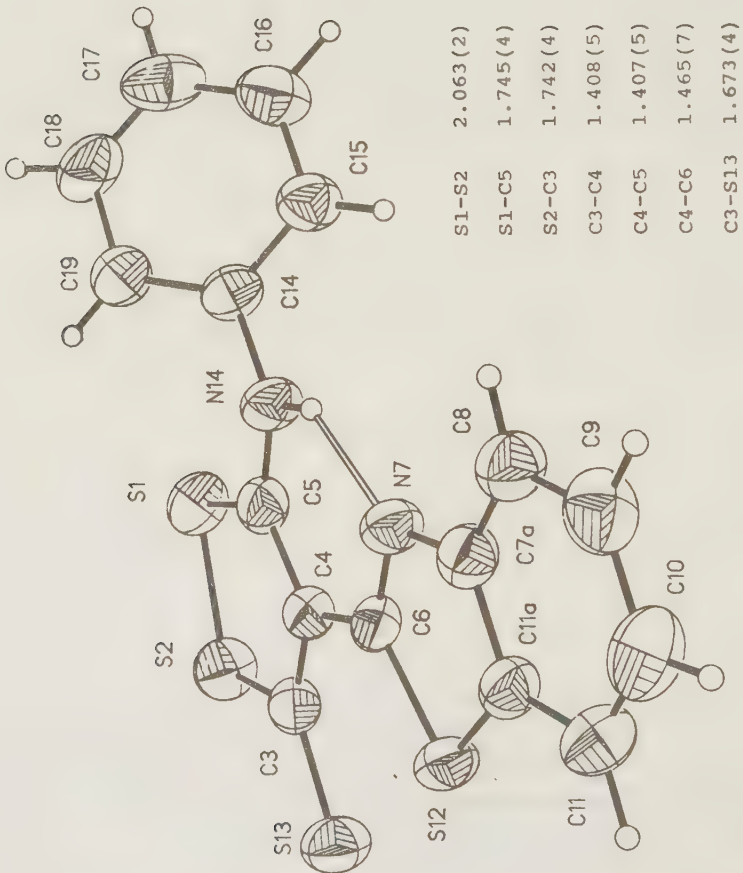
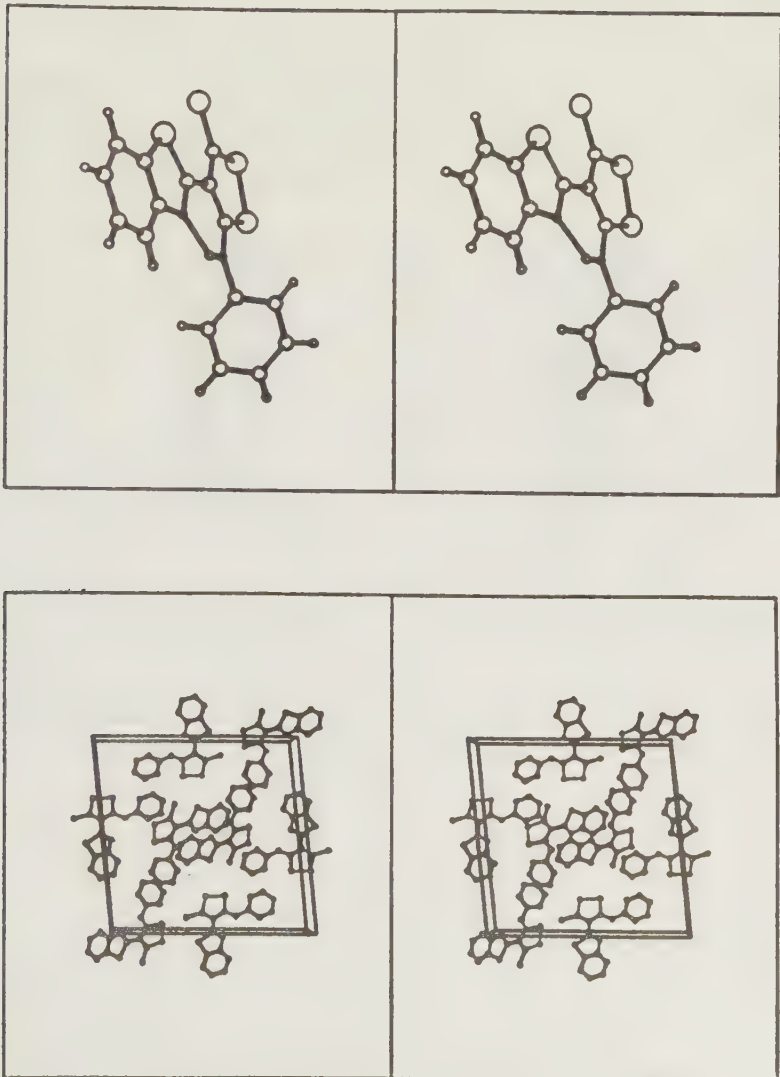
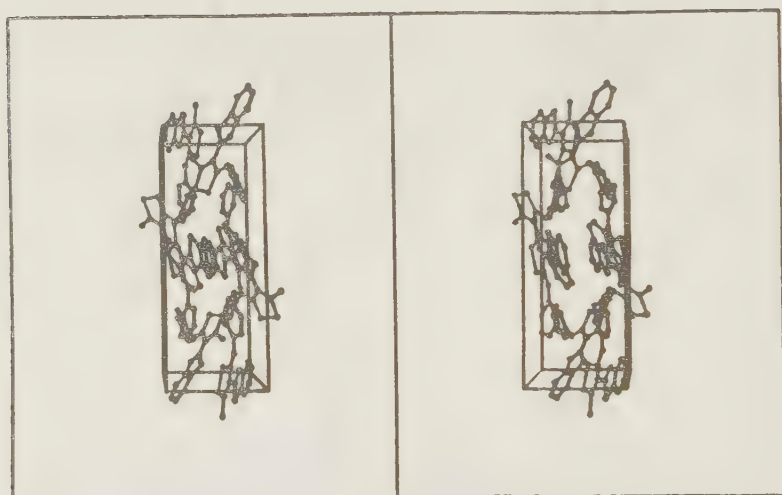


Abbildung 14b: Stereoansichten von 123 und der Elementarzelle



Fortsetzung Abbildung 14b: Stereoansichten der Elementarzelle von
123.

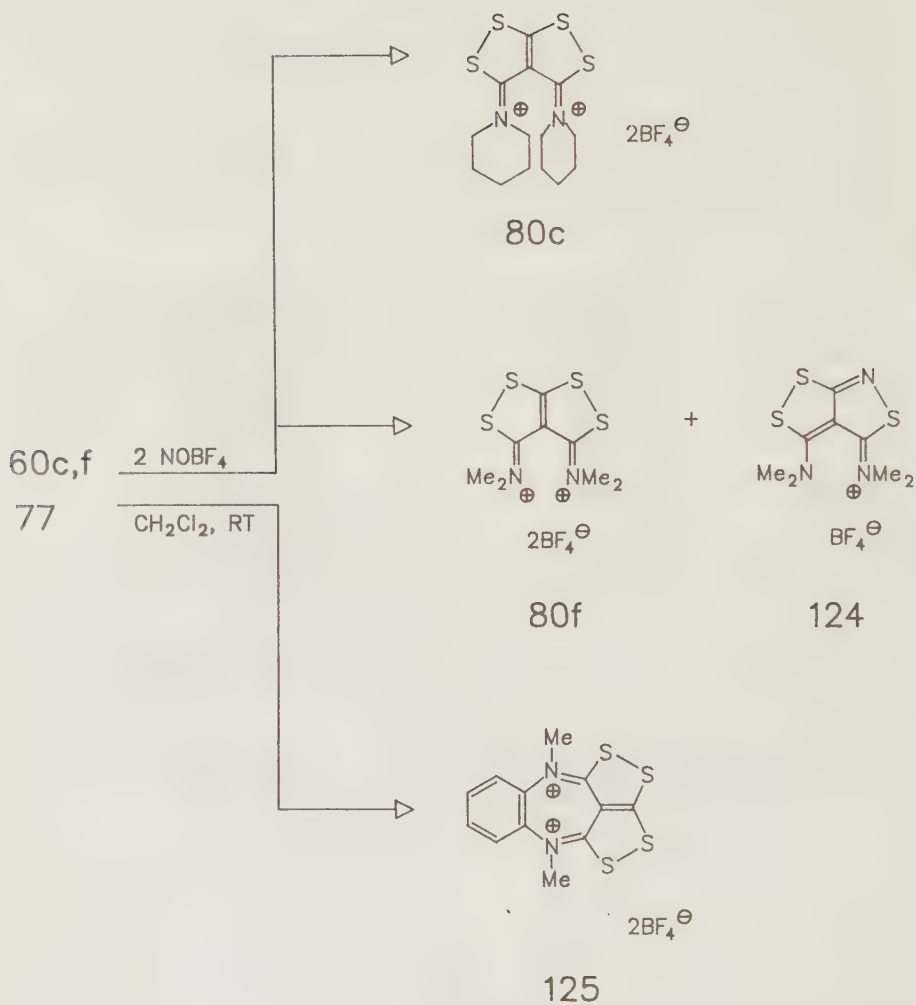


2.2.3 Tetrathiapentalendikationsalze 80, 112 und 125

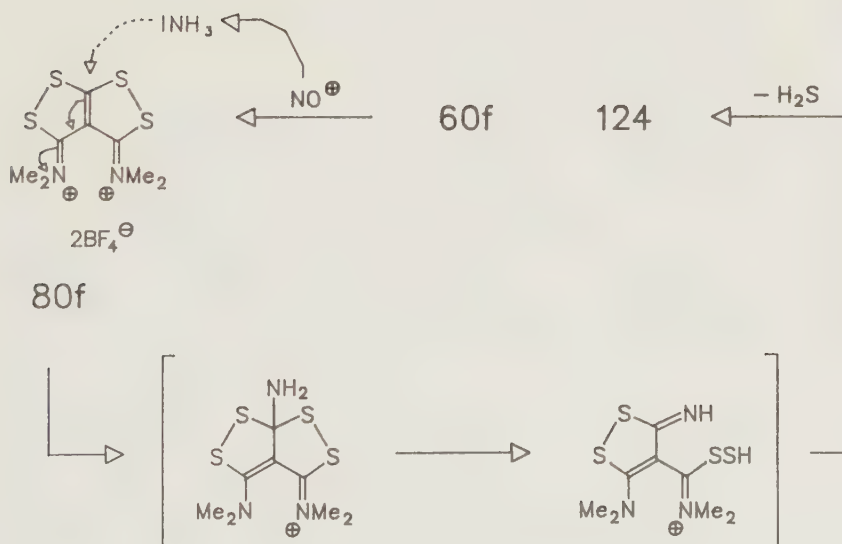
Die Oxidation der aminosubstituierten Trithione **60c,f** und **77** sowie der mercaptosubstituierten Trithione **109c,f** und **111** mit Nitrosyltetrafluoroborat führte unter den in 2.2.2 beschriebenen Reaktionsbedingungen in durchwegs guten Ausbeuten zu den neuen Tetrathiapentalendikationsalzen **80c,f** und **125** sowie **112c,f** und **126** (spektroskopische Daten s. Tabelle 29). Die feuchtigkeitsempfindlichen Dikationsalze sind gelb und zersetzen sich an Luft allmählich unter Orangefärbung.

Eine direkte Oxidation der Dithioamide **42c,f** und **45** mit zwei Äquivalenten Iod oder Brom zu den Dikationsalzen **80c,f** und **125** gelang nicht. Es wird stets nur ein Äquivalent an Oxidationsmittel verbraucht und man erhält die unter 1.4.3 beschriebenen Trithione **60c,f** und **77**.

Im Falle von **60f** entsteht unter den genannten Oxidationsbedingungen neben dem Dikationsalz **80f** das Monokation **124** als Nebenprodukt in geringer Ausbeute (spektroskopische Daten s. Tabelle 29). Durch fraktionierte Kristallisation gelang es, die beiden Salze zu trennen. **124** kristallisiert in orangen Nadeln, **80f** in Form gelber feiner Nadeln. **124** konnte eindeutig durch UV/VIS- und IR-spektroskopische (s. Tabelle 29) sowie durch cyclovoltammetrische Untersuchungen (s. Tabelle 30) von **80f** unterschieden werden. Schließlich konnte die Struktur von **124** durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert werden¹⁵⁵ (s. 2.2.4.4).



Wie sich **60f** mit Nitrosyltetrafluoroborat zu **124** umsetzt, ist ungeklärt. Eine Möglichkeit ist in Schema 21 gezeigt. Primär wird **60f** vermutlich zum Dikation **80f** oxidiert. Gleichzeitig kann durch Reduktion des Nitrosylkations Ammoniak entstehen, das **80f** an C-3 nukleophil unter Ringöffnung angreift. Es ist bekannt, daß 1,2-Dithioliumsalze sich mit Ammoniak zu Isothiazolen umsetzen^{106,112}. Cyclisierung des intermediär gebildeten Imins unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff liefert das Monokation **124**.



Schema 21: Bildungsweise von **124**

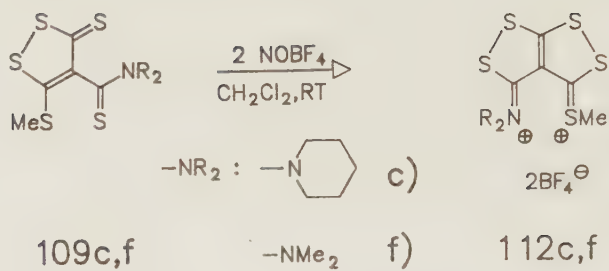


Tabelle 29: Spektroskopische Daten von **80c,f**, **124**, **125** und **112c,f** und **126**

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) $\sqrt{[\text{cm}^{-1}]}$	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
80c	1.73-2.10 m 12H, β -, γ -Pip 3.90-4.18 m 8H, α -Pip CD_3NO_2	1557 1446 1084 BF_4^- 533/522	347 (4.18) 316 (4.08) 235 (3.99)
80f	3.45 s 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 3.58 s 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ CD_3CN	1583 1398 1055 BF_4^- 533/522	342 (4.11) 308 (4.05) 239 (4.03)
124		1581 1480/1457 1411 1084 BF_4^-	415 qual. 350 280 249
125	3.90 s 6H, NCH_3 7.23-7.60 m 4H, Ar-H CD_3CN	1529/1505 1411 1084 BF_4^- 771 533/522	408 (3.43) 347 (4.19) 258 (4.24) 216 (3.96)
112c	1.73-2.03 m 6H, β -, γ -Pip 3.00 s 3H, SCH_3 3.38-3.60 m 4H, 3.80-4.00 α -Pip CD_3CN	1576 1374 1084 BF_4^- 533/522	423 (3.64) 332 (4.01) 234 (4.00) 213 (3.95)
112f	3.23 s 3H, SCH_3 3.63 s 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ CD_3CN	1539 1447 1366 1084 BF_4^- 533/522	416 (3.71) 325 (4.05) 275 (3.93) 237 (3.97) 222 (3.97)
126	1.48-1.68 t 3H, SCH_2CH_3 3.46-3.65 q+s 8H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2/\text{SCH}_2\text{CH}_3$ CD_3CN	1576 1374 1084 BF_4^- 533/522	

2.2.4 Eigenschaften und spektroskopische Daten der Tetrathiapentalendikationsalze

2.2.4.1 Cyclovoltammetrie

In Tabelle 30 sind die Reduktionspotentiale der unter 2.2.3 hergestellten Dikationsalze **80** und **112** sowie von **124** und **126** zusammengefaßt. Es werden nur irreversible Übergänge beobachtet.

Die Dikationsalze **80** und **112** werden bei nahezu gleichen Potentialen wie die monocyclischen Dikationsalze **101** reduziert (s. 2.1.3.1). In beiden Fällen wird die irreversible Reduktion einer Spaltung der S-S-Bindung des Dithioliumrings zugeordnet. Dementsprechend entstehen durch Reduktion der bicyclischen Dikationsalze **80** und **112** die monocyclischen Trithione **60** und **109** (s. Tabelle 30). Die alkylthiosubstituierten Dikationsalze **112** und **126** werden leichter reduziert als die diaminosubstituierten Dikationsalze **80** und **124**. Dies war zu erwarten, denn sie werden durch die zweifache Donorsubstitution mit Aminogruppen besser stabilisiert.

Interessant ist der Vergleich der Cyclovoltammogramme der bicyclischen Dikationsalze (s. Tabelle 30) mit denen der Trithione **60**, **109** und **111** (s. Tabelle 10 und 25). Die Neutralsysteme und die Dikationsalze wurden unter den gleichen Bedingungen vermessen und zeigen nahezu deckungsgleiche Spektren. So sind die Potentiallagen von E_{Red} (s. Tabelle 30) der Dikationsalze und E_{Red}^* der Trithione (s. Tabelle 10 und 25) sehr ähnlich. E_{Ox}^* (s. Tabelle 30) sind die Potentiale, die bei der Rückoxidation der reduzierten Dikationsalze gemessen wurden. Sie sind identisch mit den Oxidationspotentialen E_{Ox} der neutralen Trithione. Dies läßt den Schluß zu, daß cyclovoltammetrisch in beiden Fällen der gleiche Redoxvorgang beobachtet wird. In Schema 16 und 20 (s. 1.4.1) werden die verschiedenen Mechanismen für die reduktive Ringöffnung der Bicyclen bzw. die oxidative Ringschließung der Trithione aufgezeigt.

Hinweise auf ein stabiles Trimethylenmethandiradikal **A** bzw. **D** (s. Schema 16 und 20) konnten durch die cyclovoltammetrischen Untersuchungen nicht gefunden werden.

Tabelle 30: Elektrochemische Daten von **80c,f**, **124**, **112c,f** und **126**
alle Übergänge sind irreversibel
Spannungsvorschubgeschwindigkeit: 250-450 mV/sec.

Verb.	80c	80f	124	112c	112f	126
E_{Red}	0.08	0.03	-0.33	0.37	0.36	0.34
E^*_{Ox}	0.72	0.81	1.02	0.83	0.82	0.81
* Potentiallage der bei der Rückoxidation auftretenden Stufe						

2.2.4.2 Elektronenspektren

Die nach PPP-Verfahren^{52a,54} berechneten Elektronenspektren von **80**, **112** und **124** zeigen keine gute Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Spektren. Die berechneten längstwelligsten Absorptionsmaxima sind gegenüber den gemessenen blauverschoben (s. Tabelle 31). Die Annahme im PPP-Verfahren, daß die Dikationsalze **80** und **112** sowie das Monokation **124** vollkommen planar vorliegen, führt zu der beobachteten Diskrepanz. An Molekülmodellen kann gezeigt werden, daß sich die Substituenten an C-3 und C-4 nicht planar zu den Ringsystemen einstellen können. Für das Monokation **124** wurde dies durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (s.

2.2.4.4).

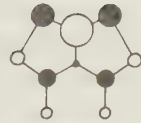
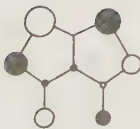
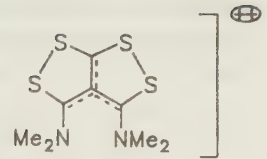
Die Dikationsalze **112** absorbieren erwartungsgemäß längerwellig als **80** (Stabilisierung des LUMO, s. Abbildung 15). Dieser Trend gilt auch für die nach PPP berechneten Zustände für die planaren Systeme. Im Einklang mit der Theorie^{115a,b} ist die längstwellige Absorptionsbande von **80c** gegenüber der iso- π -elektronischen 1,3-Dithiolo-1,3-dithiol-Verbindung **117**¹⁶⁹ rotverschoben (s. Tabelle 29 und 31).

Die bicyclischen und die monocyclischen Dikationsalze **80** und **101** zeigen ähnliche längstwellige Absorptionsbanden, was auf einen relativ kleinen Einfluß der zusätzlichen S-S-Bindung auf die Absorptionswellenlänge schließen läßt.

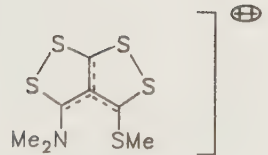
Tabelle 31: Berechnete und gemessene $\lambda_{\max}$ (nm)-Werte einiger Dikationen und **124**
a) CH_3CN b) 70% HClO_4

Verb.	80f	112f	117	101f	124
gem.	342 ^{a)}	416 ^{a)}	255 ^{b)}	334 ^{a)}	415 ^{a)}
ber.	308	330	254	335	375

Die PPP-Rechnung^{52a,54} zeigt für **80** zwei dicht beieinander liegende angeregte Zustände mit fast gleicher Anregungsenergie ($\Delta E = 3.98 \text{ eV} = 311 \text{ nm}$ mit $\log f = 1.71$; $\Delta E = 4.03 \text{ eV} = 308 \text{ nm}$ mit $\log f = 3.43$). Die berechnete Oszillatorstärke f für den Zustand mit der geringeren Übergangsenergie ist jedoch sehr klein relativ zum zweiten Zustand. Im Elektronenspektrum ist der längstwelligen Absorptionsbande bei 380 nm eine Schulter vorgelagert, die dem angeregten Zustand mit der geringsten Übergangsenergie zugeordnet werden kann. Nach der Rechnung entspricht der zweite angeregte Zustand in **80** zu 93% dem HOMO-LUMO ($\pi_7-\pi_8^*$)-Übergang. Die Grenzorbitale werden am besten durch ein donorstabilisiertes Trimethylenmethandikation entsprechend der Formel **80A** beschrieben (s. Abbildung 15 und 11). Der HOMO-LUMO-Übergang kann einem Charge-Transfer von den peripheren Schwefel- und Stickstoffdonoren zum Trimethylenmethankohlenstoffgerüst zugeordnet werden. Im Dikationsalz **112** liegen ähnliche Verhältnisse vor (s. Abbildung 15).

LUMO π_B^* HOMO π_7 LUMO π_B^* HOMO π_7 

80A



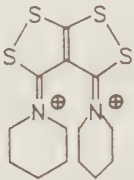
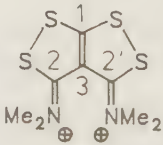
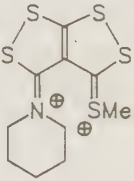
112A

Abbildung 15: Grenzorbitale von 80 und 112.

2.2.4.3 ^{13}C -NMR-Spektren

Die ^{13}C -NMR-Daten von **80c**, **f** und **112c** stimmen mit den angegebenen Strukturen überein. In den ^{13}C -NMR-Spektren von **80c**, **f** treten wie erwartet drei Signale des symmetrisch substituierten und in dem von **112c** vier Signale des unsymmetrisch substituierten Trimethylenmethangerüsts auf (s. Tabelle 32). Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich mit den ^{13}C -chemischen Verschiebungen von **109c** (s. 2.1.4.2) und von **101** (s. 2.1.3.3).

Tabelle 32: ^{13}C -NMR-Daten von **80c**, **f** und **112c**

Verb.	^{13}C -NMR δ [ppm]	CD_3CN
80c	190.323 s C-1 173.252 s C-2, 2' 122.852 s C-3 60.033 t 58.609 t 28.411 t 25.322 t 22.686 t	 2BF ₄ [⊖]
80f	186.526 s C-1 175.743 s C-2, 2' 122.979 s C-3 48.590 q N(CH ₃) ₂ 47.530 q N(CH ₃) ₂	 2BF ₄ [⊖]
112c	192.407 s C-1 177.034 s C-3* 163.497 s C-2* 137.968 s C-4 60.026 27.159 C ₅ H ₁₀ N 26.634 22.554 18.040 SCH ₃	 2BF ₄ [⊖]

* Zuordnung unsicher

Das C-4- und das C-1-Kohlenstoffatomsignal von **112c** erscheint gegenüber den entsprechenden Signalen von **80** tieffeldverschoben, was mit einer erniedrigten Ladungsdichte durch den schwächeren Donor am C-3 gut übereinstimmt.

Bedingt durch eine zunehmende Planarität beim Übergang von den monocyclischen Dikationsalzen **101** zu den bicyclischen Dikationsalzen **80** sind die C-2-Kohlenstoffatomsignale von **80** gegenüber den C-4'-Signalen von **101** um ca. 10 ppm hochfeldverschoben (s. Tabelle 32 und 20).

2.2.4.4 Röntgenstrukturanalyse von 124

Die Röntgenstrukturanalyse von 124 wurde von K. Polborn durchgeführt. Geeignete Kristalle konnten aus Acetonitril durch Übersichten mit Ether erhalten werden.

Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ [$a = 10.147$ (2), $b = 0.669$ (1), $c = 20.118$ (3) Å, $\beta = 96.508$ (14)°, $Z = 4$, $d_r = 1.633$ g/cm³]. Intensitätsmessungen (Vierkreisdiffraktometer CAD4, Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator) ergaben 2671 Reflexe, von denen 1735 mit $(I) \geq 2 \sigma(I)$ als beobachtet eingestuft wurden. Die Struktur wurde nach der direkten Methode (MULTAN) gelöst, die Strukturverfeinerung erfolgte bis zu einem R-Wert von 4.6%.

Abbildung 16a zeigt eine ORTEP-Darstellung und Abbildung 16b eine ORTEP-Stereoansicht von 124. Die Nummerierung der Atome ist Abbildung 16a zu entnehmen.

Der Isothiazolodithiolbicyclus ist annähernd planar. Die beiden Dimethylaminogruppen N1-C7-C8 und N2-C9-C10 sind um 34.3° und um 44.0° aus der Isothiazolodithiol-Ringebene herausgedreht.

Die C5-N2-Bindung (1.322 Å) zeigt partiellen Einfachbindungscharakter, die semicyclische C6-N1-Bindung (1.303 Å) sowie die C2a-N3-Bindung (1.302 Å) im Ring entsprechen dagegen fast reinen Doppelbindungen (C=N 1.29 Å). Die Summe der C-N-C-Bindungswinkel beträgt 357.8° für N1 und 354.6° für N2. Dies spricht für sp^2 -hybridisierte Dimethylaminogruppen. Die Abstände der CC-Bindungen im Bicyclus liegen im Bereich partieller Doppelbindungen. Im strukturverwandten 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-allylkation¹⁷⁷ werden ähnliche Bindungslängen gefunden (s. Abbildung 16c).

Die S-S-Abstände liegen im für diaminosubstituierte Dithioliumsalze typischen Bereich (S-S : 2.08 Å)^{86c}. In Abbildung 16c sind zum Vergleich Bindungslängen von 59a angegeben.

Abbildung 16a: ORTEP-Darstellung von 124.

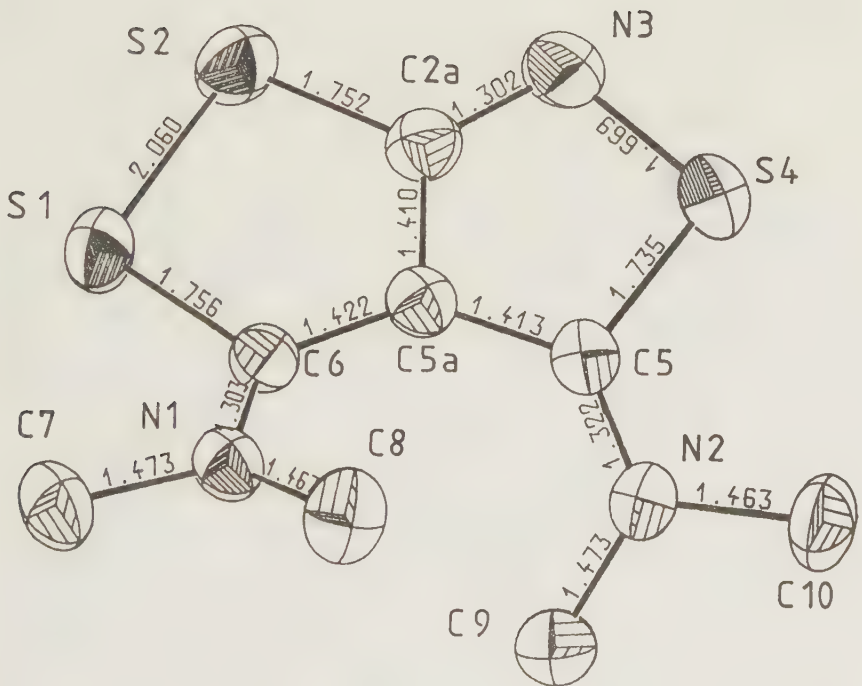
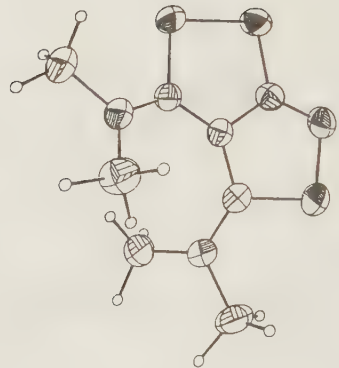
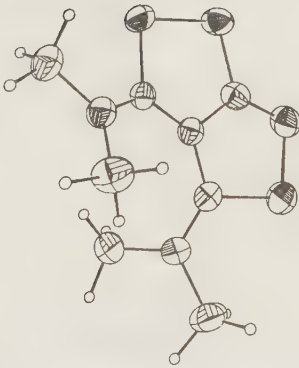
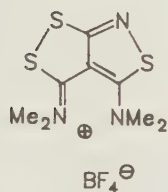


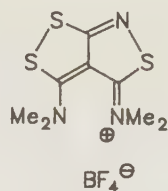
Abbildung 16b: ORTEP-Stereoansicht von 124.



Aufgrund der beobachteten Bindungslängen wird die Struktur im Kristall von **124** am besten mit der Grenzstruktur **124/I** beschrieben. Grenzstruktur **124/II** spielt offensichtlich nur eine untergeordnete Rolle.



124/I



124/II

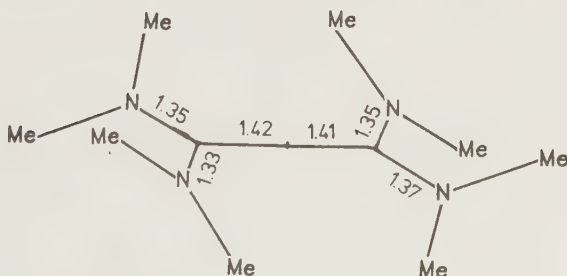
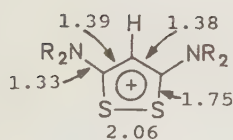


Abbildung 16c: Wichtige Bindungslängen (Å) in **59a**^{86c} und in 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)allylkation¹⁷⁷

Die von H.-U. Wagner nach einem MNDO-SCF-Verfahren¹¹⁹ berechneten Bindungslängen für **124** (R = H) zeigen jedoch, daß beide Dimethylaminogruppen gleichermaßen die positive Ladung stabilisieren sollten. Die unterschiedliche Konjugation im Kristall (dokumentiert durch die unterschiedlichen semicyclischen C-N-Bindungslängen) kann demnach auf die sterische Hinderung der beiden Dimethylaminogruppen zurückgeführt werden. Für eine symmetrische Stabilisierung der positiven Ladung in **124** wäre eine möglichst geringe sterische Hinderung wünschenswert. Dies sollte über einen Ringschluß zwischen den beiden N-Atomen der Aminogruppen möglich sein.

Die anderen berechneten Bindungslängen für **124** stimmen mit den aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelten Daten gut überein (s. Abbildung 16). Lediglich für die zentrale Bindung (C2a-C5a) ergibt die Rechnung einen zu großen Abstand (1.484 Å). Auch im Diazapentalen¹⁴ wird für die zentrale Bindung ein zu großer Abstand berechnet.

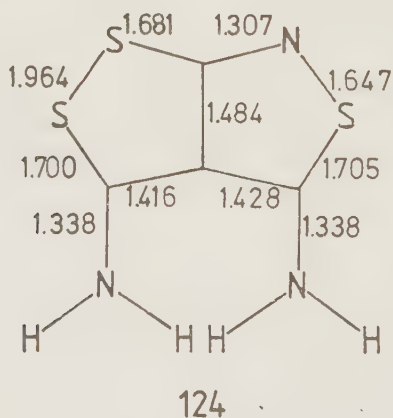
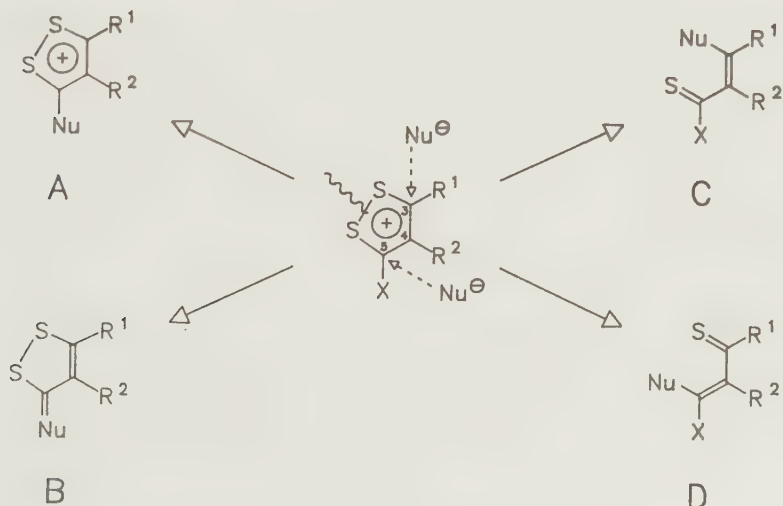


Abbildung 16: Berechnete Bindungslängen¹¹⁹ in **124**.

3. Reaktionen der Tetrathiapentalendikationsalze

3.1 Allgemeines

Wie bereits in Kapitel 1.3.1.1 gezeigt, besitzen 1,2-Dithioliumsalze an C-3 und C-5 die höchste positive Partialladung^{105,106,112}. Je nach Reaktionsbedingungen und Substitutionsmuster der 1,2-Dithioliumsalze sowie je nach Art des Nukleophils erfolgt der Primärangriff am C-3- bzw. C-5-Atom. Im Falle eines nukleophilen Angriffs am C-5 entstehen die Reaktionsprodukte **A** bzw. **B**. Im Falle des Angriffs am C-3 erfolgt Ringöffnung mit gleichzeitiger Schwefel-Extrusion zu **C** und **D**. Häufig tritt auch Zersetzung ein^{81d,91b,162,178,179}. Außerdem muß mit einer leichten reduktiven Spaltung der S-S-Bindung gerechnet werden^{114,135}. α,β -Ungesättigte Thion- und Dithioester werden zum Beispiel aus 1,2-Dithiol-3-thionen durch Ringöffnung mit Natriumsulfid erhalten^{179a}. Metallkomplexe von Dithio- β -diketonen sind durch nukleophile Spaltung von 1,2-Dithioliumsalzen mit Natriumsulfid leicht zugänglich^{179b}.



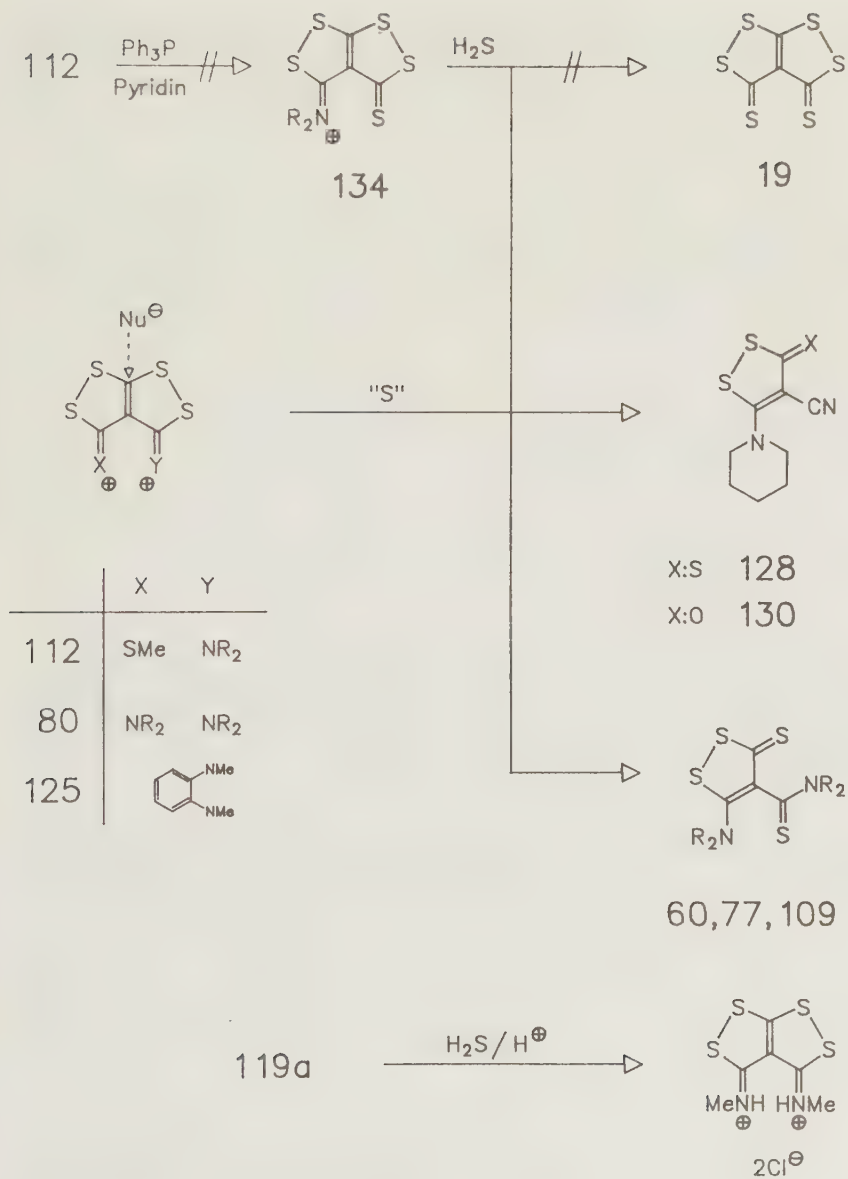
3.2. Versuche zur Synthese von 19

3.2.1 Schwefelung

Ein einfacher Zugang zu 19 sollte die Schwefelung der unter 2.2.2 und 2.2.3 hergestellten Tetrathiapentalene sein. Eine Zusammenstellung der Versuche und der dabei isolierten Produkte findet sich in Schema 22.

Wie bereits in Kapitel 2.1.4.2 gezeigt, lassen sich die Iminiumsalze 101 und 102 bei tiefen Temperaturen (-60° bis -40°) unter Substitution der Aminogruppe thiolysieren^{165,166,180}. Bei analogen Umsetzungen der Dikationsalze 80, 112, 125 und 119a in Dimethylformamid, Pyridin und Dimethylsulfoxid tritt nicht die gewünschte Thiolyse zum Dithiolodithiol 19 ein, sondern man erhält fast quantitativ die Trithione 60, 77 und 109. Wird das Dikationsalz 80c in trockenem Acetonitril bei Raumtemperatur thiolysiert, so kann man in mäßiger Ausbeute das gelbe 4-Cyanosubstituierte Trithion 128 isolieren (spektroskopische Daten s. Tabelle 33).

Thioimidoester werden in Gegenwart von Säuren zu Dithioestern thiolysiert¹⁸¹. Führt man die Thiolyse der Dikationsalze 80, 112 und 119a im sauren Milieu (Trifluoressigsäure, Chlorwasserstoff, konzentrierte Salzsäure) in trockenem Dimethylformamid, Acetonitril, Methylenchlorid oder Ethanol bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (-70° bis Raumtemperatur) durch, so erhält man im Falle von 80 und 112 erneut die Trithione 60 und 109. Bei der sauren Thiolyse des Monokations 119a tritt Protonierung zum farblosen Dikationsalz 129 ein (spektroskopische Daten s. Tabelle 33). Beim Ansäuern der methanolischen Lösung von 119a mit trockenem Chlorwasserstoff fällt 129 als schwerlösliches Pulver an und eine Reaktion mit Schwefelwasserstoff kann nicht mehr eintreten. Die Zusammensetzung von 129 wird durch die Elementaranalyse und durch ein Massenspektrum belegt.



Schema 22: Versuche zur Synthese von 19

129

Bei der Schwefelung der Dikationsalze **80** und **112** mit Kaliumhydrogensulfid, Lithium- und Natriumsulfid tritt vorwiegend Zersetzung ein. Neben geringen Mengen an Trithionen **60** und **109** kann lediglich Schwefel isoliert werden. Die Schwefelung von **80c** mit Kaliumhydrogensulfid-Schwefel in der Hitze in Ethanol liefert sehr wenig 4-cyansubstituiertes 1,2-Dithiol-3-on **130** (spektroskopische Daten s. Tabelle 33). Schwefelungen von **80**, **112**, **125** und **119a** mit Lawesson-Reagens⁸⁵, Phosphorpentasulfid und Phosphorpentasulfid-Schwefelmischungen¹⁸² führen unter den üblichen Reaktionsbedingungen nicht zu **19**.

*Schumaker*¹⁶⁹ berichtet ebenfalls über mißglückte Versuche, die Bis(iminiumsalze) **117** durch Schwefelung in das Tetrathiapentalen-2,5-dithion zu überführen.

3.2.2 Hydrolyse

Da die direkte Schwefelung der Tetrathiapentalendikationsalze nicht zum gewünschten Dithiolodithiol **19** führte, wurde zunächst versucht, **80**, **112** und **125** zu **131** zu hydrolysieren. Bei der anschließenden Schwefelung des Dithiolodithiol-dion **131** sollte die reduktive Ringöffnung erschwert sein¹⁶⁰.

Alle Versuche, **131** durch basische und saure Hydrolyse^{181b} der Dikationsalze herzustellen, schlugen fehl. Es tritt, wie bereits unter 3.2.1 beschrieben, Ringöffnung und Schwefel-Extrusion ein, und man kann neben den Trithionen **60** und **109** bei der sauren Hydrolyse zusätzlich die Verbindungen **132** und **133a** bzw. **133b** isolieren (spektroskopische Daten s. Tabelle 33). Unter basischen Bedingungen setzt sich das Benzodiazepindikationsalz **125** zum Benzodiazepindion **44** um (s. Schema 23).

Die Hydrolyse der Tetrathiapentalen-bis(iminium)-salze **117** zum Tetrathiapentalen-2,5-dion war ebenfalls nicht erfolgreich und

und es wurden analoge Ringöffnungsreaktionen beobachtet¹⁶⁹. Thiathiophthene vom Typ **20** lagern sich in wäßriger Natriumhydroxidlösung zu Thiapyran-4-thionen um¹⁸³.

3.2.3 Entalkylierung von **112**

Eine weitere Möglichkeit, **19** zu erhalten, wäre die Entalkylierung von **112** zu **134** und anschließende Thiolyse (s. Schema 22). Entalkylierungsversuche mit Pyridin¹⁰⁵ und Triphenylphosphin¹⁸⁴ führen nicht zum Monokation **134**. Es konnten lediglich die Trithione **109** und Zersetzungsprodukte isoliert werden (s. Schema 22).

Die unter 3.2 zusätzlich erhaltenen Umsetzungsprodukte wurden durch ihre spektroskopischen Daten (IR-, NMR-, UV/VIS-, Massenspektren) sowie dünnschichtchromatographisch und mittels Mischschmelzpunkt mit authentischem Material (s. 1.3.2 und 2.1.4.2) als die Trithione **60**, **77** und **109** charakterisiert.

Wie unter 3.2 gezeigt, lassen sich die Tetrathiapentalendikationsalze nicht zur interessanten Zielverbindung **19** umsetzen. Dies läßt sich einerseits durch die leichte reduktive Spaltung der S-S-Bindung erklären (vgl. Tabelle 30). Als doppeltes Michael-System werden **80** und **112** außerdem bevorzugt am C-3-Atom nukleophil angegriffen. Anschließend tritt Ringöffnung und Schwefel-Extrusion ein (s. 3.1 und vgl. ¹³C-NMR-Daten in 2.2.4.3).

Tabelle 33: Spektroskopische Daten von 128, 129, 130, 132, 133
und 135

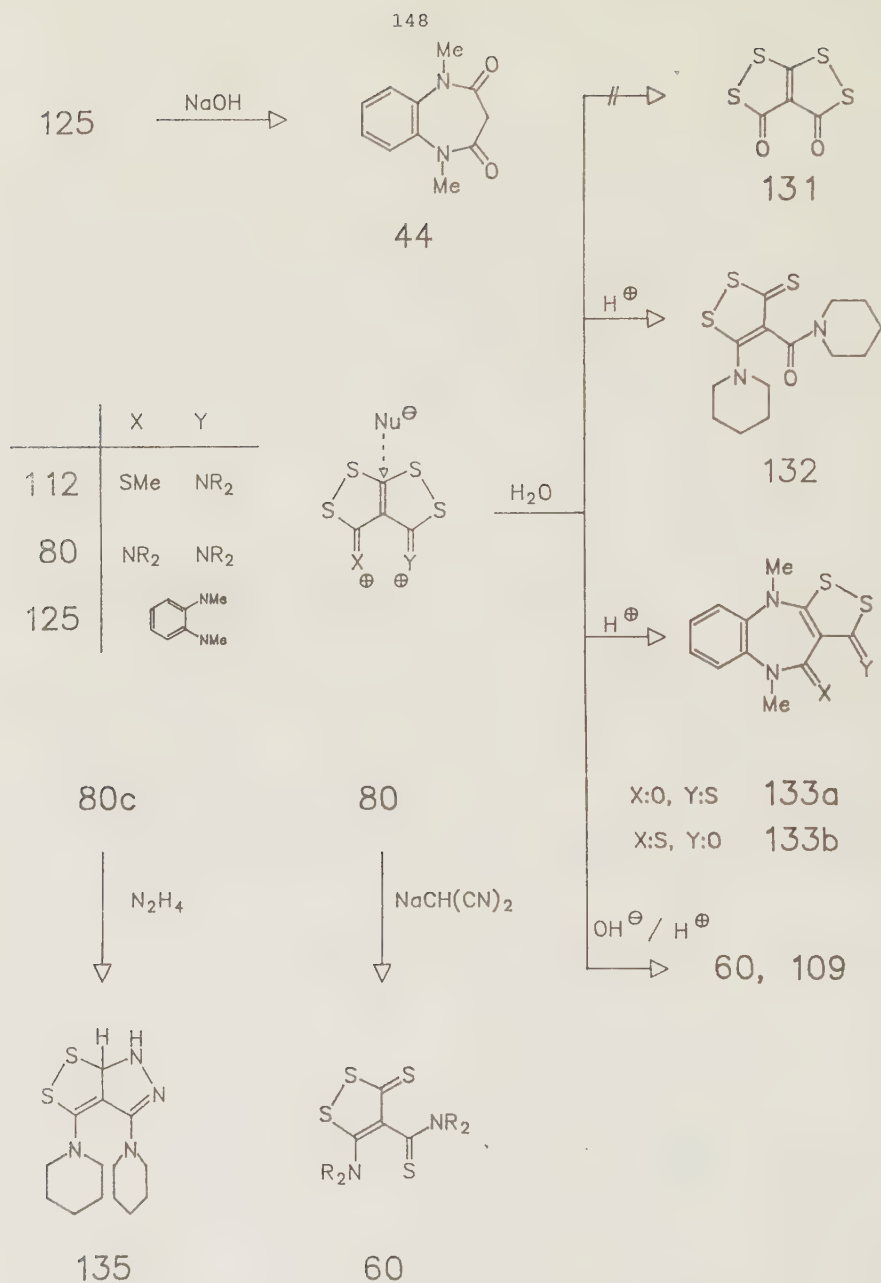
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) / [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
128	1.68-1.95 m 6H, β -, γ -Pip 3.73-4.03 m 4H, α -Pip	2202 s CN 1539 s 1304 s 1034/994 s	371 (4.10) 327 (4.23) 280 (3.82) 254 (3.97) 240 (4.03)
	m/e 170° 70 eV	IR (KBr) / [cm^{-1}]	
129	236 (M^+ , +2, 34%); 234 (M^+ , 36%); 203 (236 -SH, 13%); 192 (236 -CS, 48%); 160 (236 -CS ₂ , 14%); 128 (236 -CS ₃ , 17%); 126 (128 -H ₂ , 18%); 76 (CS ₂ , 64%); 36 (HCl, 100%); S ₈ -Fragmentie- rungsmuster; ab ca. 50° starke HCl-Abspaltung	1592/1559 s C=C, C=N ⁺ 1404/1368 s 1036 s 597 s	
130	1.70-1.95 m 6H, β -, δ -Pip 3.70-4.00 m 4H, α -Pip	2205 s CN 1636 s CO 1550 s	1286 s
132	1.73-2.13 m 6H, β -, δ - Pip 3.85-4.40 m 4H, α -Pip CF ₃ COOH	1624 s CO 1516/1490s 1442 s 1313 s 978 s	391 334 301 240 225 qual.
133	3.93 s 6H, N(CH ₃) ₂ 7.60 bs 4H, Ar-H	1616 s 1474 s 1381 s 979, 867, 757 s	
	IR (KBr) / [cm^{-1}]		
135	1616 w, 1496/1441 s, 1244 s, 1133 s		383 288 240 qual.

3.3 Umsetzung mit Malononitril

Die hohe Elektrophilie der Dikationsalze **80** am C-3 sollte sich zur Synthese neuer gekreuzt konjugierter Merocyanine vom Typ **105** eignen (s. 2.1.4.1). Setzt man **80** mit zwei Äquivalenten Natriummalononitril in trockenem Tetrahydrofuran um, so isoliert man lediglich die Trithione **60** in geringen Mengen (s. Schema 23). Substitutionsprodukte, wie in Kapitel 2.1.4.1 beschrieben, treten nicht auf.

3.4 Umsetzung mit Hydrazin

Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, reagiert das Bis(dimethylamino)-substituierte Dikationsalz **80f** mit dem intermediär gebildeten Ammoniak zum Isothiazolodithiol **124**. Von 1,2-Dithioliumsalzen ist bekannt, daß sie sich durch wäßrig-alkoholische Hydrazinlösungen in Pyrazole überführen lassen^{106,108,112,185}. Umsetzung des Dikationsalzes **80c** mit 80proz. Hydrazinlösung in siedendem Alkohol liefert die Verbindung **135** in geringer Ausbeute (spektroskopische Daten s. Tabelle 33). Die Struktur kann mit den vorliegenden spektroskopischen Daten nicht bestimmt werden (s. Schema 23).

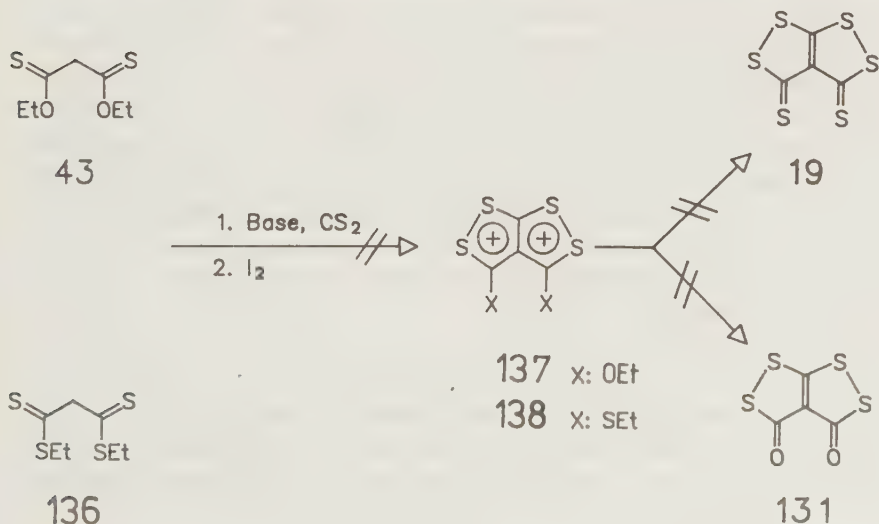


Schema 23: Reaktionen der Tetrathiapentalene

4. Alternative Synthesewege zu 19

4.1 Umsetzung der Ester 43 und 136

Gompper⁹⁴ und Jensen⁹⁵ setzten Malonester zu Ketenmerkaptalen um. Wie in Kapitel 3 beschrieben, stellen die unter 2.2.2 und 2.2.3 hergestellten Tetrathiapentalene infolge der reduktiven Ringöffnung keine geeigneten Ausgangssysteme für die Synthese von **19** dar. Eine weitere Möglichkeit wäre, anstelle der Malondithioamide Di-thiomalonsäurediethylester **43**⁷⁸ und Tetrathiomalonsäurediethylester **136**⁷⁸ als CH-acide Verbindungen¹⁸⁶ mit Schwefelkohlenstoff umzusetzen und anschließend die Produkte zu oxidieren. Die Dikationsalze **137** und **138** wären ferner als neue Trimethylenmethan-dikationsalze von Interesse. Das Tetrathiapentalen-3,4-dion **131** sollte sich zu **19** schwefeln lassen. Schumaker¹⁶⁹ gelang die Synthese des Tetrathiapentalen-2,5-dithions durch Schwefelung des entsprechenden Dions (vgl. 3.2.1).



43 und **136** liefern unter Baseneinwirkung (Kalium-tert-butylalkoholat, Natriumhydrid) mit Schwefelkohlenstoff und anschließender Oxidation mit Iod oder Brom bei -60° nicht die erwarteten Umsetzungsprodukte. Neben dunklen Zersetzungsprodukten kann lediglich Schwefel massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

4.2 Umsetzung der Ketenmercaptale **139**

Eine allgemein anwendbare Trithionsynthese ist die Schwefelung von Oxoketenmercaptalen mit Phosphorpentasulfid^{83,84,96} (s. 1.1). Schwefelung der Ketenmercaptale **139**^{94,95} sollte direkt die Zielverbindung **19** liefern.

Umsetzungen von **139** mit Phosphorpentasulfid, Lawesson-Reagens (LR) und Phosphorpentasulfid-Schwefelmischungen in Toluol, Xylol, Toluol/HMPT, Pyridin und Chlorbenzol sowie in Schwefelkohlenstoff führen nicht zu **19**. Beim Erhitzen in Toluol/HMPT, Pyridin und Chlorbenzol können nur dunkle Zersetzungsprodukte isoliert werden. Bei Raumtemperatur in Schwefelkohlenstoff entstehen laut Dünnschichtchromatogramm neben **139** mehrere Produkte, die nicht aufgetrennt und identifiziert werden können.

Setzt man **139a** und **139b** mit einem Überschuß an Phosphorpentasulfid in siedenden Toluol bzw. Xylol um, so erhält man die orangegelbe Verbindung **140** und die orangerote Verbindung **93** (spektroskopische Daten s. Tabelle 34). Die Zusammensetzung von **140** und **93** wird durch die Elementaranalyse und ein Massenspektrum belegt. Bei der Schwefelung der Ketenmercaptale **139** mit LR in siedenden Toluol und Xylol trat nur Zersetzung ein.

Die Synthese von **93** wurde erst kürzlich ausgehend von der gleichen Verbindung **139b** von Wudl¹⁵⁶ beschrieben. Im Unterschied zur eigenen Synthese wurde **139b** zunächst mit wäßriger Kaliumhydroxidlösung verseift und anschließend die Dicarbonsäure mit dem Davy-Reagens¹⁸⁷ zu **93** geschwefelt.

In Tabelle 34 sind für **93** und **140** die relativen Intensitäten der wichtigsten Ionen in den nach Elektronenstoß-Ionisation (EI) erhaltenen Massenspektren angegeben. **93** zeigt die für Trithione charakteristischen Fragmentierungen (s. 1.4.3). Aus dem Molekülion $m/e = 268$ wird sehr leicht Ethylen abgespalten und man beobachtet einen sehr intensiven Peak bei $m/e = 240$. Dieses Fragmentation kann der Zielverbindung **19** zugeordnet werden, aber auch das isomere 1,2-Dithiolo-1,3-dithioldithion **116** ist zu diskutieren. Vakuumpyrolyse von **93** liefert nicht **19**, sondern man erhält die umgelagerte Verbindung **116**¹⁸⁸.

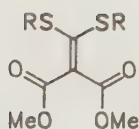
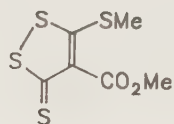
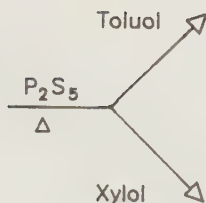
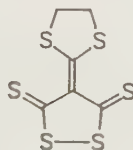
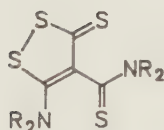
**139****140**R = Me **a****b**tBu **c****93**

Tabelle 34: Spektroskopische Daten von 140 und 93

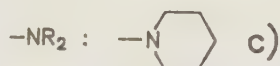
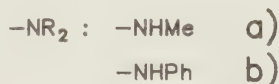
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
140	2.68 s 3H, SCH_3 3.85 s 3H, OCH_3	1685 s 1432 s 1388 s 1314/1299 s 1248 s 957, 918 s	422 (3.84) 327 (4.15) 295 (3.86) 248 (3.95) (CH_2Cl_2)
m/e 60-70° 20 eV			
238 (M^+ , 38%); 222 ($\text{M}^+ - \text{O}$, 13%); 207 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 2%); 192 (222 $-\text{CH}_2\text{O}$, 100%); 162 ($\text{M}^+ - \text{CS}_2$, 20%); 134 (162 $-\text{CO}$, 63%); 115 (162 $-\text{SMe}$, 10%); 76 (CS_2 , 18%);			
93		1332 s 1280 s 1240 s 934 s 684 s 543 s 490 s	480 Schulter 430 (4.09) 412 (4.03) 385 (4.01) 351 (3.91) 334 (3.94) 305 Schulter 284 (4.07) 250 (3.88) (CH_2Cl_2)
m/e 140-150° 70 eV			
268 (M^+ , 18%); 240 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 40%); 224 ($\text{M}^+ - \text{CS}$, 6%); 120 ($\text{M}^+ - 4\%$); 160 ($\text{M}^+ - \text{CS}_3$, 224 $-\text{S}_2$, 9%); 128 (160 $-\text{S}$, 12%); 100 (128 $-\text{C}_2\text{H}_4$, 42%); 76 (CS_2 , 100%)			480 Schulter 425 413 385 349 336 303 Schulter 276 (CH_3CN) qual.

C Zusammenfassung

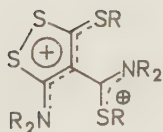
1. Ausgehend von Dithiomalonsäurediamiden (42) sind 5-Amino-4-thiocarbamoyl-trithione (60) durch Oxidation einfach zugänglich.



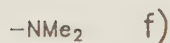
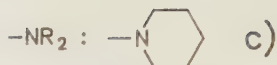
60



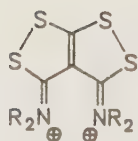
2. Die Röntgenstrukturanalyse des 5-Dimethylamino-4-(dimethylthiocarbamoyl)-trithions (60f) zeigt, daß zwischen den beiden Schwefelatomen keine bindende Wechselwirkung im Sinne einer *no-bond*-Resonanz auftritt. Die Thiocarbamoylgruppe steht fast orthogonal zur Dithiolringebene. Der S-S-Abstand in 60f beträgt 4.223 Å und ist um ca. 0.5 Å größer als die Summe der van der Waals-Radien von 3.7 Å.
3. Die Alkylierung der 5-Amino-4-thiocarbamoyl-trithione (60) mit Trialkyloxoniumtetrafluoroborat liefert stabile kristallisierte Dikationsalze (101). UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen weisen diese als donorstabilisierte Y-förmige Trimethylenmethandikationen aus.



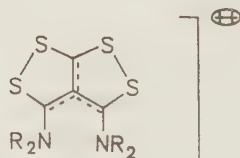
101



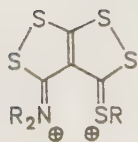
4. Durch Oxidation von 5-Amino-4-thiocarbamoyl-trithionen (60) und 5-Methylthio-4-thiocarbamoyl-trithionen (109) mit Nitrosyltetrafluoroborat konnten erstmals 1,2,3,4-Tetrathiapentalendikationsalze (80, 112) erhalten werden. Sie werden am besten als donorstabilisierte bicyclische Trimethylenmethandikationen im Sinne der Grenzstrukturen 80A und 112A beschrieben.



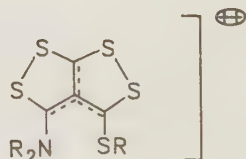
80



80A

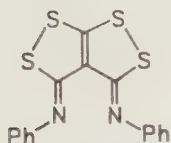
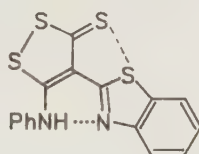


112



112A

5. 1,2-Dithiolo[3,4-c]1,2-dithiol-5,6-bis(N-phenyl-imin) (**120b**) lagert sich beim Erhitzen in Dimethylformamid in 5-Anilino-4-benzthiazolo-trithion (**123**) um. In **123** sind die heterocyclischen Ringsysteme koplanar angeordnet. Das auffallendste Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist ein intramolekularer S-S-Abstand von 3.035 Å, der für eine Wechselwirkung im Sinne der *no-bond*-Resonanz spricht. Ein N-N-Abstand von nur 2.626 Å weist auf eine stabile Wasserstoffbrücke hin. Aufgrund der ermittelten Struktur ist **123** den heteroaromatischen Trimethylenmethanen zuzurechnen.

**120b****123**

6. Cyclovoltammetrischen Untersuchungen zufolge werden 1,2,3,4-Tetrathiapentalendikationsalze (**80**, **101**, **112**) unter Spaltung der S-S-Bindung irreversibel zu Trithionen (**60**, **109**, **111**) reduziert. Bei der Rückoxidation dieser Trithione erfolgt in einem irreversiblen Übergang erneut eine Knüpfung der S-S-Bindung.

Die Cyclovoltammogramme der 1,2,3,4-Tetrathiapentalendikationsalze sind denen der Trithione sehr ähnlich. Dies läßt den Schluß zu, daß sowohl bei der Reduktion der 1,2,3,4-Tetrathiapentalendikationsalze, als auch bei der Oxidation der Trithione dieselben Zwischenstufen durchlaufen werden. Die beiden Wellen im Cyclovoltammogramm sind zwar typisch irreversibel, doch der gesamte Cyclus entspricht einem reversiblen chemischen Prozeß.

D Experimenteller Teil

Analytik

¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 (60 MHz), Bruker WP 80 (80 MHz).

¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (20.15 MHz) und Bruker AC 200 (50.32 MHz).

Alle NMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internen Standard gemessen.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 125, Bruker IFS 45.

UV/VIS-Spektren: Zeiss DMR 10, Perkin-Elmer, Modell Lamda 3.

Massenspektren: EJ, MS 902.

Cyclische Voltammetrie: Bioanalytical Systems Inc., CV-1B.

Schmelzpunkte: Büchi SMP-20, Reichert Thermovar BHT; die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität München.

Allgemeine experimentelle Hinweise

Die Versuche mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in ausgeheizten Geräten unter Schutzgas durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften¹⁸⁹ absolutiert.

Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Dünnschicht-Chromatographie (DC): DC-Alufolie Kieselgel 60 F₂₅₄; Merck) oder POLYGRAM ALOX N/UV₂₅₄ (0.2 mm Aluminiumoxid) der Firma Machery & Nagel.

Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (0.063–0.200 mm; Merck).

Wurden bei den verwendeten Ausgangsverbindungen keine Literaturzitate im allgemeinen oder im experimentellen Teil angegeben, sind die Chemikalien im Handel erhältlich.

Allgemeine Versuchsvorschrift zur Synthese primärer und sekundärer Dithiomalonsäuredithioamide, am Beispiel:

1. Dithiomalonsäurediamid (46).

Zu einer warmen Suspension (Ölbadtemperatur 100°) von 40.5 g (100 mmol) Lawesson-Reagens⁸⁴ in 300 ml wasserfreiem Toluol wurden 10.2 g (100 mmol) Malonsäurediamid gegeben. Die gelbe Suspension wurde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Es bildete sich kurzzeitig eine klare rotorange Lösung, dann fiel ein Festkörper aus und die Reaktionsmischung wurde weitere 2 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde auf Raumtemp. abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 7.7 g (57%); gelb-braune Nadeln, Schmp. 191-192°C (212°C^{91a}).

$C_3H_6N_2S_2$	Ber.	C 26.85	H 4.51	N 20.87
(134.2)	Gef.	C 27.29	H 4.52	N 20.20

Allgemeine Versuchsvorschrift zur Synthese tertiärer Dithiomalonsäurediamide, am Beispiel:

2. Dithiomalonsäuredipyrrolidid (42d)

3.84 g (20 mmol) Dithiomalonsäurediethylester **43**⁷⁸ wurden langsam unter Eiskühlung in 4.27 g (60 mmol) trockenes Pyrrolidin getropft. Die Lösung verfärbte sich rotorange und nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionslösung 8 h lang bei Raumtemp. gerührt. Aus der rotorangen Lösung fielen Kristalle aus. Die Reaktionsmischung wurde mit 10proz. Salzsäure neutralisiert, der gebildete hellgelbe Niederschlag abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 2.2 g (46%); farblose Nadeln, Schmp. 122.5-123°C.

$C_{11}H_{18}N_2S_2$	Ber.	C 54.50	H 7.48	N 11.56	S 26.45
(242.4)	Gef.	C 54.56	H 7.39	N 11.26	S 26.42

3. **1,5-Dimethyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-1,5-benzodiazepin-2,4-dion (44).**

1.20 ml (8 mmol) Malonsäuredimethylester und 1.10 g (8 mmol) N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin¹⁹⁰ wurden mit 30 mg p-Toluolsulfonsäure in 30 ml wasserfreiem Benzol 24 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde auf die Hälfte eingeeengt, der farblose Niederschlag abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1.23 g (76%); farblose Kristalle, Schmp. > 250°C.

$C_{11}H_{12}N_2O_2$	Ber.	C 64.69	H 5.92	N 13.72
(204.2)	Gef.	C 64.64	H 5.88	N 13.51

4. **1,5-Dimethyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-1,5-benzodiazepin-2,4-dithion (45).**

1.00 g (5 mmol) **44** und 2.00 g (5 mmol) Lawesson-Reagens (LR) wurden in 10 ml wasserfreiem Pyridin 2,5 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten auf Raumtemp. wurde der ausgefallene hellgelbe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1.00 g (85%); hellgelbe Nadeln, 229-230°C.

$C_{11}H_{12}N_2S_2$	Ber.	C 55.90	H 5.12	N 11.85	S 27.13
(236.3)	Gef.	C 56.01	H 5.06	N 11.57	S 27.31

5. **2-[Di(methylthio)-methylen]-N-phenyl-(N',N'-methyl-phenyl)-dithiomalonsäurediamid (50b).**

Zu einer Lösung von 0.97 g (3.3 mmol) Dithiomalonamid **42b** in 80 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden bei -40°C 0.6 g (2,5 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran

getropft. Nach Auftauen der orangegelben Lösung wurden bei -40°C 0.3 ml (5 mmol) Schwefelkohlenstoff zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemp. gebracht und bei -40°C 0.6 g (2,5 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran zugetropft. Nach 4 h Rühren bei Raumtemp. wurden bei -40°C 0.6 ml (10 mmol) Methyljodid zugetropft und die gelbe Suspension 24 h lang bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit wäßriger Ammoniumchloridlösung/ Methylenchlorid extrahiert, die Methylenchlorid-Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Das rote Öl wurde in wenig Acetonitril gelöst und mit Ether überschichtet. Ausb. 0.4 g (30%); oranges Pulver, Schmp. $119-121^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{S}_4$	Ber. C 56.40	H 4.98	N 6.92
(404.6)	Gef. C 57.09	H 4.95	N 7.01

6. 2-[Di(methylthio)-methylen]-dithiomalonsäuredipiperid (50c).

Wie unter 5. beschrieben aus 1.35 g (5 mmol) Dithiomalonamid **42c** in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und 1.23 g (10 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran mit 0.3 ml (5 mmol) Schwefelkohlenstoff und 0.6 ml (10 mmol) Methyljodid. Das rotorange Öl wurde in wenig Acetonitril gelöst und mit Ether überschichtet. Ausb. 0.67 g (36%); zitronengelbe Nadeln, Schmp. $145-147^{\circ}\text{C}$.

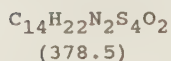
$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_4$
(374.6)

m/e ($100-110^{\circ}\text{C}/70\text{eV}$): 374 (M^+ , 62%); 327 ($\text{M}^+ - \text{SMe}$, 100%, m^*).

7. 2-[Di(methylthio)-methylen]-dithiomalonsäuredimorpholid (50e).

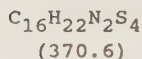
Wie unter 5. beschrieben aus 2.48 g (9 mmol) Dithiomalonamid **42e** in 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und 2.0 g (18 mmol) Kalium-

tert-butylalkoholat in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran mit 0.55 ml (9 mmol) Schwefelkohlenstoff und 1.3 ml (20 mmol) Methyljodid. Ausb. 2.4 g (71%); gelbes Pulver, Schmp. 178°C.



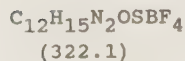
8. 2-(1,3-Dithiol-2-yliden)-dithiomalonsäuredipiperidid (51).

Zu einer Suspension von 0.13 g (5 mmol) Natriumhydrid in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden bei -50°C 1.38 g (5 mmol) 2-Methylthio-1,3-dithiolium-jodid⁹⁹ gegeben. Die orangerote Suspension wurde 5 h lang bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und der braunrote feste Rückstand mit Methylenchlorid/Wasser extrahiert. Die Methylenchlorid-Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus wenig Toluol/Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.13 g (7%); rotviolett Pulver, Schmp. 138-141°C.



9. 1,3-Dimethyl-2-[2'-methyl-(methylthio)-carbonyl]-benzimidazolium-tetrafluoroborat (56).

2.36 g (10 mmol) 45 und 2.50 g (20 mmol) Dimethylsulfat wurden 1 h lang auf 120°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das rote zähe Öl mit einer gesättigten wäßrigen Natriumtetrafluoroboratlösung versetzt. Der entstandene hellgelbe Festkörper wurde mit Essigester gewaschen und aus wenig Acetonitril/Essigester umkristallisiert. Ausb. 2.66 g (83%); farblose Nadeln, Schmp. 150-151°C.



Ber.	C 44.74	H 4.69	N 8.70
Gef.	C 44.38	H 4.56	N 8.85

10. 3,5-Bis(piperidino)-1,2-dithiolium-tetrafluoroborat (59c).

Zu einer Lösung von 1.35 g (5 mmol) Dithiomalonamid **42b** in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden 1.3 g (5 mmol) Iod, gelöst in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran, bei -40°C getropft. Nach 24 h Rühren der roten Reaktionsmischung bei Raumtemp. wurde mit wäßriger Natriumthiosulfatlösung/Methylenchlorid extrahiert, die Methylenchlorid-Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Ausb. 1.42 g (79%); zitronengelbe Nadeln (Acetonitril), Schmp. 210°C.

$C_{13}H_{21}N_2S_2BF_4$	Ber. C 43.83	H 5.94	N 7.86
(356.2)	Gef. C 43.40	H 5.81	N 7.95

11. 3,5-Bis(pyrrolidino)-1,2-dithiolium-iodid x I_2 (59d).

Wie unter 10. beschrieben aus 0.73 g (3 mmol) Dithiomalonamid **42d** in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und 1.5 g (6 mmol) Iod, gelöst in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Von der roten Reaktionsmischung wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (21%); rote Plättchen, Schmp. 192-193°C.

$C_{11}H_{18}N_2S_2I_3$	Ber. C 21.17	H 3.06	N 4.49
(624.1)	Gef. C 21.50	H 2.81	N 4.43

12. 3,5-Bis(morpholino)-1,2-dithiolium-tetrafluoroborat (59e).

Wie unter 10. beschrieben aus 3.9 g (14 mmol) Dithiomalonamid **42f** in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und 7.3 g (28 mmol) Iod in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Die Reaktionslösung wurde mit wäßriger Ammoniumchloridlösung/Methylenchlorid extrahiert, die Methylenchlorid-Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lö-

sungsmittel i. Vak. abdestilliert. Ausb. 4 g (71%); gelbe Kristalle (Acetonitril), Schmp. > 250°C.

$C_{11}H_{17}N_2O_2S_2I$	Ber. C 32.98	H 4.28	N 6.99
(400.5)	Gef. C 32.83	H 4.27	N 6.21

2.0 g (5 mmol) I^- -Salz und 2.1 g (11 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat **53b** wurden in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid bei Raumtemp. 24 h lang gerührt. Von Ungelöstem wurde abgesaugt und das gelbe Filtrat mit Ether überschichtet. Ausb. 1.6 g (88%); farblose Nadeln, Schmp. 168-169°C.

$C_{11}H_{17}N_2O_2S_2BF_4$	Ber. C 36.65	H 4.75	N 7.77
(360.4)	Gef. C 36.68	H 4.80	N 7.98

13. 4-(N-methylthiocarbamoyl)-5-(N-methylamino)-1,2-dithiol-3-thion (60a).

Zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 0.52 g (22 mmol) Natriumhydrid in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden 1.62 g (10 mmol) Dithiomalonamid **42a** gegeben. Nach dem Auftauen auf Raumtemp. (heftige Gasentwicklung) wurde erneut auf -78°C abgekühlt und 0.6 ml (10 mmol) Schwefelkohlenstoff in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran zuge tropft. Die Suspension verfärbte sich über gelb nach orange. Die rotorange Lösung wurde nach Erwärmen auf Raumtemp. erneut auf -78°C abgekühlt und eine Lösung von 2.54 g (10 mmol) Iod in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran langsam zuge tropft. Die Reaktionsmischung wurde 24 h lang bei Raumtemp. gerührt, anschließend auf 200 ml wäßrige Natriumthiosulfatlösung gegossen und dreimal mit jeweils 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der feste gelbe Rückstand wurde aus Aceto-

nitril umkristallisiert. Ausb. 1.51 g (64%); feine gelb-braune Nadeln, Schmp. 145-146°C.

$C_6H_8N_2S_4$	Ber.	C 30.49	H 3.41	N 11.85
(236.3)	Gef.	C 30.96	H 3.47	N 11.74

14. 4-(N-phenylthiocarbamoyl)-5-anilino-1,2-dithiol-3-thion (60b).

Wie unter 14. beschrieben aus 1.43 g (5 mmol) Dithiomalonamid **42b** und 0.26 g (11 mmol) Natriumhydrid in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran mit 0.3 ml (5 mmol) Schwefelkohlenstoff und 1.27 g (5 mmol) Iod in 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Ausb. 1.29 g (71%); gelbe Nadeln, Schmp. 122-123°C.

$C_{16}H_{12}N_2S_4$	Ber.	C 53.19	H 3.57	N 7.75	S 35.49
(360.5)	Gef.	C 53.58	H 3.46	N 7.99	S 35.60

15. 4-(N,N-pentamethylthiocarbamoyl)-5-piperidino-1,2-dithiol-3-thion (60c).

Wie unter 14. beschrieben aus 2.04 g (7.5 mmol) Dithiomalonamid **42c** und 0.40 g (16.5 mmol) Natriumhydrid in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran mit 0.45 ml (7.5 mmol) Schwefelkohlenstoff und 1.9 g (7.5 mmol) Iod in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Ausb. 1.75 g (68%); zitronengelbe Kristalle, Schmp. 224°C.

$C_{14}H_{20}N_2S_4$	Ber.	C 48.80	H 5.85	N 8.13	S 37.12
(344.5)	Gef.	C 48.64	H 5.68	N 8.10	S 37.24

16. 4-(3'-Oxa-N,N-tetramethylen-thiocarbamoyl)-5-morpholino-1,2-dithiol-3-thion (60e).

Wie unter 14. beschrieben aus 2.74 g (10 mmol) Dithiomalonamid **42e** und 0.52 g (22 mmol) Natriumhydrid in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran mit 0.60 ml (10 mmol) Schwefelkohlenstoff und 2.54 g (10 mmol) Iod in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Ausb. 1.70 g (49%); hellgelbe Kristalle, Schmp. 253-254°C.

$C_{12}H_{16}N_2O_2S_4$	Ber.	C 41.35	H 4.63	N 8.04	S 36.80
(348.5)	Gef.	C 41.75	H 4.72	N 7.91	S 36.82

17. 4-(N,N-Dimethylthiocarbamoyl)-5-(N,N-dimethylamino)-1,2-dithiol-3-thion (60f).

Wie unter 14. beschrieben aus 0.95 g (5 mmol) Dithiomalonamid **42f** und 0.26 g (11 mmol) Natriumhydrid in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und 0.3 ml (5 mmol) Schwefelkohlenstoff. Ausb. 0.8 g (62%); gelbe Nadeln, Schmp. 250-251°C.

$C_8H_{12}N_2S_4$	Ber.	C 36.34	H 4.57	N 10.59	S 48.50
(264.4)	Gef.	C 36.43	H 4.53	N 10.39	S 48.60

18. 3-(N,N-Dimethylamino)-5-methylthio-1,2-dithiolium-tetrafluoroborat (63).

0.89 g (5 mmol) **62**¹¹¹ und 0.82 g (5.5 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat **53a**¹⁰² wurden in 25 ml wasserfreiem Methylenchlorid 4 h lang bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert, der gelbe Rückstand in Acetonitril gelöst und die Lösung mit Ether überschichtet. Ausb. 0.96 g (69%); feine hellgelbe Nadeln, Schmp. 189-190°C.

$C_6H_{10}NS_3BF_4$	Ber.	C 25.82	H 3.61	N 5.02
(279.1)	Gef.	C 26.06	H 3.85	N 4.90

19. (1',5'-Dimethyl-benzodiazepino)[3,4-b]1,2-dithiol-9,10-dithion (77).

Wie unter 14. beschrieben aus 1.18 g (5 mmol) Benzodiazepindithion **45** und 0.26 g (5 mmol) Natriumhydrid in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran mit 0.3 ml (5 mmol) Schwefelkohlenstoff und 1.25 g (5 mmol) Iod. Der orange Rückstand wurde mit Acetonitril extrahiert. Ausb. 1.30 g (83%); oranges Pulver, Schmp. 238-239°C.

$C_{12}H_{10}N_2S_4$	Ber.	C 46.43	H 3.25	N 9.02	S 41.31
(310.4)	Gef.	C 46.76	H 3.27	N 9.14	S 41.25

20. 5,6-Bis(piperidino)-1,2-dithiolo[3,4-c]1,2-dithiol-5,6-diylum-bis(tetrafluoroborat) (80c).

Zu einer Suspension von 0.49 g (4.2 mmol) Nitrosyltetrafluoroborat in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden bei Raumtemp. 0.69 g (2 mmol) 1,2-Dithiol-3-thion **60c** gegeben. Die rote Reaktionslösung wurde 3 d lang bei Raumtemp. gerührt (Entwicklung nitroser Gase) und der gebildete gelbe Niederschlag wurde über eine Schlenkfritte abgesaugt, mit wenig wasserfreiem Methylenchlorid, Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.67 g (65%); hellgelbes Kristallpulver, Schmp. 201°C.

$C_{14}H_{20}N_2S_4B_2F_8$	Ber.	C 32.45	H 3.89	N 5.41
(518.1)	Gef.	C 32.89	H 4.21	N 6.90

21. 5,6-Bis(dimethylamino)-1,2-dithiolo[3,4-c]1,2-dithiol-5,6-diylum-bis(tetrafluoroborat) (80f) und 5,6-Bis-(dimethylamino)-isothiazolo[3,4-c]1,2-dithiolium-tetrafluoroborat (124).

Wie unter 20. beschrieben aus 0.24 g (2.1 mmol) Nitrosyltetrafluoroborat und 0.26 g (1 mmol) 1,2-Dithiol-3-thion **60f** in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Die Entwicklung nitroser Gase war

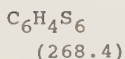
nach 2 d beendet. Der orangegelbe Niederschlag wurde über eine Schlenkfritte abgesaugt, mit wenig wasserfreiem Acetonitril und Ether gewaschen. Das Rohprodukt wurde in wasserfreiem Acetonitril gelöst und die Lösung mit Ether überschichtet. Ausb. 0.02g (6%); orange hygroskopische Nadeln (124), Schmp. 203-206°C.

Aus der zweiten Fraktion wurden feine gelbe Nadeln (80f) erhalten. Ausb. 0.21 g (45%); Schmp. 221-223°C.

$C_8H_{12}N_2S_4B_2F_8$	Ber.	C 21.93	H 2.76	N 6.39
(438.0)	Gef.	C 21.50	H 2.99	N 6.45

22. 4-(1,3-Dithiolan-2-yliden)-1,2-dithiol-3,5-dithion (93)

Zur 100°C warmen Suspension von 4.5 g Phosphorpentasulfid in 50 ml wasserfreiem Xylol wurden 1.2 g (5 mmol) 139b⁵⁵ gegeben. Augenblicklich trat Rotfärbung ein. Die Reaktionsmischung wurde 24 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Essigester chromatografiert. Ausb. 0.1 g (7%); rotoranges Pulver, Schmp. 128-130°C.



23. 3-Methylthio-5-piperidino-4[(methylthio)-piperidino-methylio]1,2-dithiolium-bis(tetrafluoroborat) (101c).

Zu einer Suspension von 0.92 g (6mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat 53a in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden 0.68 g (2 mmol) 60c gegeben und 24 h lang bei Raumtemp. gerührt. Der hellgelbe Festkörper wurde über eine Schlenkfritte abgesaugt, in wasserfreiem Acetonitril gelöst und die Lösung mit Ether überschichtet. Ausb. 0.61 g (63%); gelbe Kristalle, Schmp. 244-245°C.

$C_{16}H_{26}N_2S_4B_2F_8$ (548.2)	Ber.	C 35.53	H 4.78	N 5.11
	Gef.	C 35.48	H 4.84	N 5.39

24. 3-Methylthio-5-morpholino-4[(methylthio)-morpholino-methyl]o]1,2-dithiolium-bis(tetrafluoroborat) (101e).

Wie unter 22. beschrieben aus 2.17 g (14.7 mmol) **53a** und 1.71 g (4.9 mmol) **60e** in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Ausb. 1.72 g (64%); hellgelbe Kristalle, Schmp. 239-240°C.

$C_{14}H_{22}N_2O_2S_4B_2F_8$ (552.2)	Ber.	C 30.45	H 4.02	N 5.07
	Gef.	C 30.70	H 4.18	N 4.85

25. 3-Methylthio-5-dimethylamino-4[(methylthio)-dimethylamino-methyl]o]1,2-dithiolium-bis(tetrafluoroborat) (101f).

Wie unter 22. beschrieben aus 0.92 g (6mmol) **53a** und 0.52 g (2 mmol) **60f** in 60 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Ausb. 0.75 g (80%); hellgelbe Kristalle, Schmp. 240-241°C.

$C_{10}H_{18}N_2S_4B_2F_8$ (468.1)	Ber.	C 25.66	H 3.88	N 5.98
	Gef.	C 25.81	H 4.00	N 5.76

26. 3-Ethylthio-5-dimethylamino-4[(ethylthio)-dimethylamino-methyl]o]1,2-dithiolium-bis(tetrafluoroborat) (102).

Zu einer Lösung von 1.43 g (7.5 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat **53b** in 70 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden 0.65 g (2.5 mmol) **60f** gegeben. Die gelbe Reaktionslösung wurde 24 h lang bei Raumtemp. gerührt, der gebildete Niederschlag über eine Schlenkfritte abgesaugt, in wasserfreiem Acetonitril gelöst und die Lösung mit Ether überschichtet. Ausb. 0.8g (65%); hellgelbe Nadeln, Schmp. 169-170°C.

$C_{12}H_{22}N_2S_4B_2F_8$	Ber.	C 29.05	H 4.47	N 5.65
(496.1)	Gef.	C 29.36	H 4.60	N 5.51

27. 1,3-Bis(methylthio)-1-piperidino-2-(N,N-pentamethylthiocarbamoyl)-4,4-dicyan-1,3-butadien (104).

Eine Lösung von 0.13 g (2 mmol) Malononitril und 0.05 g (2 mmol) Natriumhydrid in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde zu einer Lösung von 0.55 g (1 mmol) **101c** in 150 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran bei Raumtemp. getropft. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der orange Rückstand an Kieselgel mit Methylenchlorid chromatografiert. Ausb. 0.26 g (64%); oranges Pulver, Schmp. 161-162°C.

$C_{19}H_{26}N_4S_3$	Ber.	C 56.12	H 6.45	N 13.77
(406.6)	Gef.	C 55.55	H 6.55	N 12.45

28. 5-Methylthio-4-(N,N-pentamethylthiocarbamoyl)-1,2-dithiol-3-thion (109c).

Zu einer Lösung von 1.15 g (2 mmol) **101c** in 5 ml wasserfreiem Dimethylformamid wurden 0.01 ml wasserfreies Piperidin gegeben. In die gelbe Lösung wurde bei -60°C 30 min lang trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Lösung verfärbte sich dunkelrot und ein Festkörper fiel aus. Die rote Reaktionsmischung wurde 24 h lang bei Raumtemp. gerührt, der orange Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Wasser, Ethanol und Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.5 g (81%); oranges Pulver, Schmp. 195-195.5°C.

$C_{10}H_{13}S_5$	Ber.	C 39.06	H 4.26	N 4.56	S 52.13
(307.5)	Gef.	C 39.23	H 4.33	N 4.31	S 52.27

29. 5-Methylthio-4-(3'-oxa-N,N-tetramethylthiocarbamoyl)-1,2-dithiol-3-thion (109e).

Wie unter 28. beschrieben aus 1.26 g (2.2 mmol) **101e** und 0.01 ml wasserfreiem Morpholin in 7 ml wasserfreiem Dimethylformamid.

Ausb. 0.54 g (79%); oranges Pulver, Schmp. 240°C.

C ₉ H ₁₁ OS ₅ (309.5)	Ber.	C 34.93	H 3.58	N 4.53	S 51.80
	Gef.	C 34.92	H 3.49	N 4.55	S 51.85

30. 5-Methylthio-4-(dimethylthiocarbamoyl)-1,2-dithiol-3-thion (109f).

Wie unter 28. beschrieben aus 0.65 g (1.4 mmol) **101f** und 0.01 ml wasserfreiem Piperidin in 5.5 ml wasserfreiem Dimethylformamid.

Nach Auftauen der roten Reaktionsmischung auf Raumtemp. wurde vom Niederschlag abgesaugt und aus dem Filtrat fielen allmählich gelbe Kristalle aus. Diese wurden abgesaugt und mit Ethanol und Ether gewaschen. Ausb. 0.25 g (67%); gelbe Kristalle, Schmp. 240-241°C.

C ₇ H ₉ NS ₅ (267.4)	Ber.	C 31.44	H 3.39	N 5.24	S 59.94
	Gef.	C 31.65	H 3.39	N 5.02	S 59.83

31. 5-Ethylthio-4-(dimethylthiocarbamoyl)-1,2-dithiol-3-thion (111).

Wie unter 28. beschrieben aus 0.5 g (1.8 mmol) **102** und 0.01 ml wasserfreiem Piperidin in 5 ml wasserfreiem Dimethylformamid. Nach Auftauen der Reaktionsmischung auf Raumtemp. wurde der gelbe Festkörper abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.39 g (77%); gelbe Nadeln, Schmp. 186-187°C.

C ₈ H ₁₁ NS ₅ (281.4)	Ber.	C 34.13	H 3.93	N 4.98	S 56.96
	Gef.	C 34.08	H 3.90	N 4.86	S 56.84

32. 5-Methylthio-6-piperidino-1,2-dithiolo[3,4-c]1,2-dithiol-diylium-bis(tetrafluoroborat) (112c).

0.3 g (1 mmol) **109c** wurden in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und in die auf 0°C gekühlte Lösung wurden 0.24g (2 mmol) Nitrosyltetrafluoroborat gegeben. Es bildeten sich nitrose Gase und die Lösung färbte sich rot. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemp. fiel ein Festkörper aus. Die Reaktionsmischung wurde 24 h lang bei Raumtemp. gerührt, der Niederschlag über eine Schlenkfritte abgesaugt, in wasserfreiem Acetonitril gelöst und die Lösung mit Ether überschichtet. Ausb. 0.27 g (57%); feine gelbe Nadeln, Schmp. 150-151°C.

$C_{10}H_{13}NS_5B_2F_8$	Ber.	C 24.96	H 2.72	N 2.91
(481.1)	Gef.	C 25.02	H 2.96	N 2.97

33. 5-Methylthio-6-dimethylamino-1,2-dithiolo[3,4-c]1,2-dithiol-diylium-bis(tetrafluoroborat) (112f).

Wie unter 31. beschrieben aus 0.27 g (1 mmol) **109f** und 0.24 g (2 mmol) Nitrosyltetrafluoroborat in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Ausb. 0.18 g (41%); gelbe Kristalle, Schmp. 186-187°C.

$C_7H_9S_5B_2F_8$	Ber.	C 19.06	H 2.06	N 3.18
(441.0)	Gef.	C 19.47	H 2.26	N 3.00

34. 5,6-Bis(N-methyl-imino)-1,2-dithiolo[3,4-c]1,2-dithiolium-tetrafluoroborat (119a).

Wie unter 20. beschrieben aus 1.18 g (5 mmol) **60a** und 1.16 g (10 mmol) Nitrosyltetrafluoroborat in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid unter Eiskühlung. Nach 2 d Rühren bei Raumtemp. wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt, mit Ethanol, Ether gewaschen und

i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.51 g (94%); hellgelbes Pulver, Schmp. 250-251°C.

$C_6H_7N_2S_4BF_4$	Ber.	C 22.37	H 2.19	N 8.69
(322.1)	Gef.	C 22.56	H 2.25	N 8.17

35. 1,2-Dithiolo[3,4-c]1,2-dithiol-5,6-bis(N-phenyl-imin)-hydroiodid (119b).

Zur orangeroten Lösung von 5.8 g (20 mmol) **42b** in 80 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden bei -50°C während 30 min 2.3 g (10 mmol) Kalium-tert butylat in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran getropft. Nach Auftauen auf Raumtemp. wurden bei -50°C 1.4 ml (23 mmol) Schwefelkohlenstoff zugetropft. Anschließend ließ man die orangerote Reaktionslösung auf Raumtemp. kommen, kühlte erneut auf -50°C ab und während 30 min wurden 2,3 g (10 mmol) Kalium-tert.-butylat in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran zugetropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurden bei -50°C zur Reaktionslösung 10 g (40 mmol) Iod, in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst, langsam getropft. Die orange Reaktionsmischung wurde 24 h lang bei Raumtemp. gerührt, in 200 ml wäßrige Natriumthiosulfatlösung gegossen und die wäßrige Phase 3 mal mit jeweils 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Die Methylenchlorid-Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Ausb. 8.1 g (84%); gelbes Pulver, Zersp. 160-161°C.

$C_{16}H_{11}N_2S_4I$	Ber.	C 39.51	H 2.28	N 5.76	S 26.36
(486.4)	Gef.	C 39.41	H 2.35	N 5.45	S 26.56

36. 1,2-Dithiolo[3,4-c]1,2-dithiol-5,6-bis(N-phenyl-imin) (120b).

Zu einer Suspension von 0.04 g (1.6 mmol) Natriumhydrid in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden bei Raumtemp. 0.5 g (1 mmol)

119b gegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich orange und nach beendeter Gasentwicklung wurde mehrmals mit Wasser/Methylenchlorid extrahiert, die Methylenchlorid-Phasen über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Ausb. 0.3 g (84%); oranges Pulver, Schmp. 137°C.

$C_{16}H_{10}N_2S_4$	Ber.	C 53.60	H 2.81	N 7.81	S 35.77
(358.5)	Gef.	C 53.31	H 2.91	N 7.82	S 35.93

37. 5-(N,N-nitroso-phenyl-imino)-6-(N'-phenyl-imino)-1,2-dithiolo[3,4-c]1,2-dithiolium-tetrafluoroborat (121).

0.49 g (4.2 mmol) Nitrosyltetrafluoroborat und 0.72 g (2 mmol) 60b wurden in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran bei Raumtemp. 3 d lang gerührt. Aus der anfangs roten Lösung fiel nach 2 h ein Festkörper aus und es bildeten sich nitrose Gase. Der Niederschlag wurde über eine Schlenkfritte abgesaugt, mit wasserfreiem Methylenchlorid und Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.15 g (17%); gelbes hygroskopisches Pulver, Zersp. 164-165°C.

$C_{16}H_{11}N_3OS_4BF_4$	Ber.	C 40.34	H 2.32	N 8.82
(476.3)	Gef.	C 40.13	H 2.60	N 5.32

38. 5-Anilino-4-benzthiazolo-1,2-dithiol-3-thion-hydroiodid (122).

Wie unter 35. beschrieben aus 5.8 g (20 mmol) 42b und 4,6 g (20 mmol) Kalium-tert butylat in 160 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran mit 1,4 ml (23 mmol) Schwefelkohlenstoff und 10 g (40 mmol) Iod in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Für die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums wurden 50 mg Rohprodukt in 3 ml d_6 -DMSO in der Hitze (Ölbadtemp. 150°C) gelöst.

$C_{16}H_{11}N_2S_4I$	Ber.	C 39.51	H 2.28	N 5.76	S 26.36
(486.4)					

39. 4-Anilino-5-benzthiazol-1,2-dithiol-3-thion (123).

Wie unter 36. beschrieben aus 0.04 g (1.6 mmol) Natriumhydrid und 0.5 g (1 mmol) **119b** in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. 0.1 g (0.3 mmol) **120b** wurden 3 d lang mit Benzol extrahiert. Ausb. 0.08 g (80%); gelbe Nadeln, Schmp. 206°C.

$C_{16}H_{10}N_2S_4$	Ber.	C 53.60	H 2.81	N 7.81	S 35.77
m/e hochaufgelöst (170-180°C, 70 eV): 357.972					
ber. $C_{16}H_{10}N_2S_4$: 357.9727					

40. 5,6-(1',5'-Dimethyl-benzodiazepino)-1,2-dithiolo[3,4-c]-1,2-dithiol-5,6-diylum-bis(tetrafluoroborat) (125).

Eine orange Suspension von 1.53 g (13 mmol) Nitrosyltetrafluoroborat und 1.8 g (6 mmol) **77** in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden bei Raumtemp. 3 d lang gerührt. Nach Beendigung der Entwicklung nitroser Gase wurde der gelbe Festkörper über eine Schlenkfritte abgesaugt, mit wasserfreiem Methylenchlorid und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.67 g (92%); gelbes Pulver, Schmp. 236-237°C.

$C_{12}H_{10}N_2S_4B_2F_8$	Ber.	C 29.71	H 2.08	N 5.79
(485.0)	Gef.	C 29.13	H 2.54	N 5.18

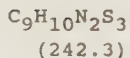
41. 5-(Ethylthio)-6-(N,N-dimethylamino)-1,2-dithiolo[3,4-c]-1,2-dithiol-5,6-diylum-bis(tetrafluoroborat) (126).

Wie unter 31. beschrieben aus 0.2 g (0.7 mmol) **111** und 0.16 g (1.4 mmol) Nitrosyltetrafluoroborat in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Die Reaktionsmischung wurde 2 d lang bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 0.2 g (65%); hellgelbe Plättchen, Schmp. 192-193°C.

$C_8H_{11}NS_5B_2F_8$	Ber.	C 21.11	H 2.44	N 3.08
(455.0)	Gef.	C 21.56	H 2.48	N 3.98

42. 4-Cyan-5-piperidino-1,2-dithiol-3-thion (128).

In eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Acetonitril-Lösung (6 ml, wasserfrei) wurden bei Raumtemp. 0.1 g (0.2 mmol) **80c** gegeben. In die gelbe Reaktionslösung wurde 30 min lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es fiel ein voluminöser gelber Niederschlag aus. Nach 30 min wurde der gelbe Niederschlag abgesaugt und an Kieselgel mit Essigester chromatografiert. Gelbes Pulver, Schmp. 209-210°C.



m/e (140-150°C/70 eV): 242 (M^+ 100%); 209 (M^+ -SH, 42%); 177 (209 -S, 52%); 126 (209 -C₅H₅N, 52%); 76 (CS₂, 40%).

43. 5,6-Bis(N-methyl-imino)-1,2-dithiolo[3,4-c]1,2-dithiol-5,6-diylum-bis(tetrafluoroborat) (129).

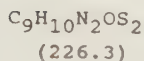
In eine Lösung von 0.3 g (1 mmol) **119a** in 40 ml wasserfreiem Methanol wurden bei -78°C 5 min lang Chlorwasserstoff eingeleitet und es fiel sofort ein hellgelber Festkörper aus. In die Suspension wurde 30 min lang bei -78°C Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach Rühren der Reaktionsmischung über Nacht wurde der Festkörper über eine Schlenkfritte abgesaugt, mit wasserfreiem Methanol und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.21 g (68%); beiges Pulver, Schmp. 265-266°C.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_4\text{Cl}_2$	Ber.	C 23.45	H 2.63	N 9.11	S 41.73
(307.2)	Gef.	C 23.58	H 2.80	N 8.87	S 41.71

44. 4-Cyan-5-piperidino-1,2-dithiol-3-on (130).

0.04 g (1 mmol) Kaliumhydrogensulfid (frisch gefällt) und 0.05 g (0.2 mmol) Schwefel wurden mit 0.1 g (0.2 mmol) **80c** in 20 ml was-

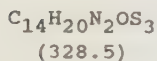
serfreiem Ethanol 12 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Essigester chromatografiert. Gelbes Pulver, Schmp. 145-147°C.



m/e (150°C/70 eV): 226 (M^+ , 25%); 194 ($\text{M}^+ - \text{S}$, 100%); 166 (194 - CO, 16%); 134 (166 - S, 56%); 133 (166 - SH, 72%);

45. 4-(N,N-pentamethylthiocarbamoyl)-5-piperidino-1,2-dithiol-3-on (132).

Zu einer Lösung von 0.52 g (1 mmol) **80c** in 5 ml wasserfreiem Acetonitril wurden bei Raumtemp. 25 ml 10proz. Salzsäure getropft. Die gelbe Suspension wurde 12 h lang bei Raumtemp. gerührt, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Ausb. 0.27 g; gelbes Pulver, Schmp. 198-201°C.



m/e (160°C/70 eV): 328 (M^+ , 100%).

46. (1',5'-Dimethyl-benzodiazepino)[3,4-b]1,2-dithiol-9-on-10-thion (133).

Eine Lösung von 0.35 g (0.8 mmol) **80c** in 10 ml Acetonitril und 1 ml konzentrierter Salzsäure wurde 24 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die gelbe Reaktionslösung wurde mit Wasser/Methylenchlorid ausgeschüttelt, die Methylenchlorid-Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Ausb. 0.01 g (5%); hellgelbe Kristalle, Schmp. 205-206°C.

$C_{12}H_{10}N_2OS_3$ Ber. N 9.52
(294.4) Gef. N 9.37

m/e (190-210°C/70 eV): 294 (M^+ , 100%).

47. Pyrazolo[3,4-c]1,2-dithiol-5,6-bis(piperidid) (135).

0.51 g (1 mmol) **80c** wurden mit 10 ml Ethanol und 10 ml 80proz. wäßriger Hydrazinlösung 3 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung entwickelte beim Sieden Schwefelwasserstoff. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und das gelbe Öl mit wenig Wasser versetzt. Ausb. 0.01 g (3%); hellgelbe feine Nadeln (Methanol), Schmp. 194-195°C.

$C_{14}H_{22}N_4S_2$ m/e hochaufgelöst: 310.129.
(310.4)

m/e (135°C/70 eV): 310 (M^+ , 100%); 277 (M^+ -SH, 100%; m^+ : 247.5); 225 (M^+ -C₅H₁₁N, 14%).

48. 4-[(Methylthio)-methoxy-methylen]-1,2-dithiol-3-on-5-thion (140).

Zu einer 80°C warmen Suspension von 20 g Phosphorpentasulfid in 100 ml wasserfreiem Toluol wurde eine Lösung von 2.40 g (10 mmol) **139a**^{54,55} in 25 ml wasserfreiem Toluol getropft. Die rote Reaktionsmischung wurde 1.5 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde warm abdekantiert, auf Raumtemp. abgekühlt und mit 40 ml 2n Salzsäure und Wasser mehrmals ausgeschüttelt. Die roten Toluol-Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Ausb. 0.9 g (38%); oranges Pulver, Schmp. 150-151°C.

$C_6H_6S_4O_2$ Ber. C 30.24 H 2.54
(238.3) Gef. C 29.86 H 2.60

m/e (60-70°C/20 eV) : 238 (M^+ , 38%).

E Literaturverzeichnis

1. a) J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J.H. Perlstein, *J.Am.Chem.Soc.* **95**, 948 (1973).
b) L.B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito, A.J. Heeger, *Solid State Commun.* **12**, 1125 (1973).
c) F. Wudl, D. Wabschall, E.J. Hufnagel, *J.Am.Chem.Soc.* **94**, 670 (1972).
2. a) F. Wudl, G.M. Smith, E.J. Hufnagel, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1970**, 1453.
b) D.L. Coffen, P.E. Garrett, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2043.
3. R.J. Crawford, *J.Org.Chem.* **48**, 1366 (1983).
4. a) H.J. Keller, *Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals*, (Herausg. Plenum Press), New York 1977.
b) A.F. Garito, A.J. Heeger, *Acc.Chem.Res.* **7**, 232 (1974).
c) R.C. Wheland, J.L. Gillson, *J.Am.Chem.Soc.* **98**, 3916 (1976).
d) J.H. Perlstein, *Angew.Chem.* **89**, 534 (1977);
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **16**, 519 (1977).
e) J.B. Torrance, *Acc.Chem.Res.* **12**, 79 (1979).
f) J. Epstein, J.S. Miller, *Spektrum Wissenschaft* **63**, 12 (1979).
g) M. Hanack, *Chimia* **37**, 238 (1983).
h) M.R. Bryce, L.C. Murphy, *Nature* **309**, 119 (1984).
i) E. Fanghänel, G. Schukat, *Naturwiss., Tech.* **51**, 6N (1985).
j) P. Erk, S. Hünig, H. Meixner, J.-U. vonSchütz, H.-P. Werner, *Liebigs Ann.Chem.* **157** (1988).
5. F. Wudl, *Pure Appl.Chem.* **54**, 1051 (1982).
6. F. Wudl, *Acc.Chem.Res.* **17**, 227 (1984).
7. a) D.O. Cowan, A. Kini, L.Y. Chiang, K. Lerstrup, D.R. Talham, T.O. Poehler, A.N. Bloch, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **86**, 1 (1982).
b) D.O. Cowan, F.M. Wiygul, *Chem.Eng.News*, **1986**, 28.
8. a) M. Narita, C.U. Pittman, Jr., *Synthesis* **1976**, 489.

- b) E. Fanghänel, A.M. Richter, G. Schukat, *J.prakt.Chem.* **326**, 473 (1984).
- c) K. Kikuchi, T. Namiki, J. Ikemoto, K. Kobayashi, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1986**, 1472.
- d) K. Inoue, Y. Tasaka, O. Yamazaki, T. Nogami, H. Mikawa, *Chem.Lett.* **781** (1986).
- e) H. Yamochi, N. Iwasawa, H. Urayama, G. Saito, *Chem.Lett.* **1987**, 2265.
- f) P.J. Nigrey, *J.Org.Chem.* **53**, 201 (1988).
- 9. a) E.M. Engler, V.V. Patel, *J.Am.Chem.Soc.* **96**, 7376 (1974).
- b) K. Bechgaard, D.O. Cowan, A.N. Bloch, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1974**, 937.
- c) K. Bechgaard, K. Carneiro, F.B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C.S. Jacobsen, H.J. Pedersen, J.C. Scott, *J.Am.Chem.Soc.* **103**, 2440 (1981).
- d) T.J. Kistenmacher, D.O. Cowan, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **136**, 361 (1986).
- 10. a) F. Wudl, E. Aharon-Shalom, *J.Am.Chem.Soc.* **104**, 1154 (1982).
- b) D.O. Cowan, K. Lerstrup, J. Veciana, C. Rovira, A. Bailey, R. McCullough, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **120**, 285 (1985).
- c) D.O. Cowan, M. Mays, M. Lee, R. McCullough, A. Bailey, K. Lerstrup, F. Wiygul, T.J. Kistenmacher, Th. Poehler, L.Y. Chiang, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **125**, 191 (1985).
- d) M. Mays, R. McCullough, D.O. Cowan, *Solid State Commun.* **65**, 1089 (1988).
- 11. a) F. Gutmann, L.E. Lyons in *Organic Semiconductors*, Wiley, New York 1967, S. 725-730.
- b) R.J. Hoare, J.M. Pratt, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1969**, 1320.
- c) H.J. Keller, D. Nothe, H. Pritzkow, D. Wehe, M. Werner, P. Koch, D. Schweitzer, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **62**, 181 (1980).
- d) L. Alcacer, D. Chasseau, J. Gaultier, *Solid State Commun.* **35**, 945 (1980).

- e) C.A. Toledano, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Jeannin, *J.Chem. Soc., Chem.Comm.* **1984**, 574.
12. P. Kruck, Dissertation, Universität München, 1986.
13. J. Buchweitz, Dissertation, Universität München, 1987.
14. F. Closs, Dissertation, Universität München, 1988.
15. D.O. Cowan, A. Kini, L.-Y. Chiang, K. Lerstrup, D.R. Talham, T.O. Poehler, A.N. Bloch, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **86**, 1 (1982).
16. R.C. Wheland, E.L. Martin, *J.Org.Chem.* **3101** (1975).
17. A. Aumuller, P. Erk, S. Hünig, H. Meixner, J.-U. vonSchütz, H.-P. Werner, *Liebigs Ann.Chem.* **997** (1987).
18. W. Frank, R. Gompper, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 3083.
19. Y. Yamashita, T. Suzuki, G. Saito, T. Mukai, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1986**, 1489.
20. K. Yakushi, G. Ojima, A. Ugawa, H. Kuroda, *Chem.Lett.* **95** (1988).
21. Y. Yamashita, T. Suzuki, G. Saito, T. Mukai, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1985**, 1044.
22. T. Suzuki, Ch. Kabuto, Y. Yamashita, G. Saito, T. Mukai, T. Miyashi, *Chem.Lett.* **1987**, 2285.
23. Y. Yamashita, K. Saito, T. Suzuki, Ch. Kabuto, T. Mukai, T. Miyashi, *Angew.Chem.* **100**, 428 (1988);
24. W.A. Little, *Phys.Rev.* **134A**, 1416 (1964).
25. D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J.Phys.Lett.* **41**, 95 (1980).
26. K. Bechgaard et al., *Phys.Rev.Lett.* **46**, 852 (1981).
27. H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem.Lett.* **1988**, 55.
28. a) M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, L.R. Meng, L. Guv, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu, *Phys.Rev.Lett.* **58**, 908 (1987).

- b) B. Batlogg, R.J. Cava, R.B. vanDover, D.W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J.P. Remeika, E.A. Rietman, S. Zahurak, G.P. Espinosa, *Phys.Chem.Lett.* **47**, 1676 (1987).
- c) W.A. Little, J.P. Collman, G.T. Yee, M.J. Holcomb, J.T. McDevitt, G.E. Brown, *J.Am.Chem.Soc.* **110**, 1301 (1988).
- 29. J.G. Bednorz, K.A. Müller, *Z.Phys.B.* **1986**, 64, 189.
- 30. a) E.P. Goodings, *Chem.Soc.Rev.* **5**, 95 (1976).
- b) L. vanHinh, G. Schukat, E. Fanghänel, L. Libera, *J.prakt.Chem.* **321**, 475 (1979).
- c) G. Wegner, *Angew.Chem.* **93**, 352 (1981);
- 31. A.O. Patil, A.J. Heeger, F. Wudl, *Chem.Rev.* **88**, 183 (1988).
- 32. a) M.M. Labes, P. Love, L.F. Nichols, *Chem.Rev.* **7**, 79 (1979).
- b) R.C. Haddon, S.R. Wasserman, F. Wudl, G.R.J. Williams, *J.Am.Chem.Soc.* **102**, 6687 (1980).
- 33. a) H. Shirakawa, S. Ikeda, *Polymer J.* **2**, 231 (1971).
- b) H. Naarmann, *Synth.Met.* **1987**, 17, 2233.
- c) H. Naarmann, N. Theophilou, *Synth.Met.* **1987**, 22, 1.
- 34. M.R. Bryce, A. Chissel, P. Kathirgamanathan, D. Parker, N.R.M. Smith, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1987**, 466.
- 35. K. Kanazawa, A.F. Diaz, R.H. Geiss, W.D. Gill, J.F. Kwak, J.A. Logan, J.F. Rabolt, G.B. Street, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1979**, 854.
- 36. a) A.M. Richter, E. Fanghänel, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 3577.
- b) A.M. Richter, E. Fanghänel, *DDR-Patent*, 214131 (1984).
- 37. A.M. Richter, E. Fanghänel, *J.prakt.Chem.* **325**, 153 (1983).
- 38. H. Hartmann, J. Gutmann, *J.prakt.Chem.* **325**, 534 (1973).
- 39. a) A.M. Richter, E. Fanghänel, *Sulfur Lett.* **3**, 25 (1985).
- b) A.M. Richter, E. Fanghänel, *DDR-Patent*, 236734 (1986).
- 40. A.M. Richter, J.M. Richter, E. Fanghänel, *J.prakt.Chem.* **329**, 811 (1987).
- 41. F. Wudl, S.D. Cox, D.E. Wellman, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **125**, 181 (1985).
- 42. a) J.R. Andersen, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **52**, 241 (1979).

- b) K. Bechgaard, J.R. Andersen in *The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids*, L'Alcacer (Herausg. D. Reidel), Dordrecht Holland, 1980, S. 247; F. Wudl, *ibid*, S. 265.
- c) J.R. Ferraro, J.M. Williams in *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic Press, Orlando, 1987, Kap. 2.
- 43. G. Calzaferri, R. Gleiter, *J.Chem.Soc.Perkin 2*, **559** (1975).
- 44. R. Gleiter, R. Gygax, *Top.Curr.Chem.* **63**, 49 (1976).
- 45. a) S. Bezzi, M. Mammi, C. Garbuglio, *Nature* **182**, 247 (1958).
b) G. Pfister-Guillouzo, *Bull.Soc.Chim.Fr.* **1958**, 1316.
- 46. L.K. Hansen, A. Hordvik, *Acta Chem.Scand.* **24**, 2246 (1970).
- 47. a) N. Lozach, *Adv.Heterocycl.Chem.* 1971, **13**, 161.
b) R. Gleiter, D. Werthemann, H. Behringer, *J.Am.Chem.Soc.* **94**, 651 (1972).
- 48. D. Leaver, D.M. McKinnon, *Chem.Ind.* **1964**, 461.
- 49. L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, 3. Auflage, Cornell University Press, New York, 1960.
- 50. E.J.G. Brown, D. Leaver, T.J. Rawlings, *Chem.Comm.* **1969**, 83.
- 51. P.T. Cheng, S.C. Nyburg, *J.Chem.Soc. Perkin 2*, **1854** (1977).
- 52. a) H.-U. Wagner, persönliche Mitteilung.
b) K. Yamaguchi, Y. Toyoda, M. Nakano, T. Fueno, *Synth.Met.* **19**, 87 (1987).
- 53. a) R. Gompper, U. Wolf, *Liebigs Ann.Chem.* **1979**, 1406.
b) R. Gompper, J. Schelble, C.S. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **19**, 3897 (1978).
c) J. Schelble, Dissertation, Universität München, 1981.
- 54. a) J. Griffiths, *Chem.Br.* **1986**, 997.
b) J. Fabian, H. Hartmann in *Light Absorption of organic Colorants*, Springer, Berlin 1980.
- 55. P.M. Lahti, A.R. Rossi, J.A. Berson, *J.Am.Chem.Soc.* **107**, 2273 (1985).
- 56. J.A. Berson, *Acc.Chem.Res.* **11**, 446 (1978).
- 57. a) Z. Arnold, *Collect.Czech.Chem.Comm.* **26**, 3051 (1961).

- b) C. Jutz, *Chem.Ber.* **97**, 3331 (1964).
- c) M. Keshavarz-K., S.D. Cox, R.O. Angus jr., F. Wudl, *Synth.Comm.* **641** (1988).
58. R. Schwesinger, M. Mißfeldt, K. Peters, H.G. vonSchnering, *Angew.Chem.* **99**, 1210 (1987); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **26**, 1165 (1987).
59. R. Gompper, W. Straßberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
60. R. Gompper, A. Hohenester, unveröffentlichte Ergebnisse.
61. H.C. Longuet-Higgins, *J.Chem.Phys.* **18**, 265 (1950).
62. a) P. Dowd, *J.Am.Chem.Soc.* **88**, 2587 (1966).
- b) D.E. Seeger, P.M. Lahti, A.R. Rossi, J.A. Berson, *J.Am.Chem.Soc.* **108**, 1251 (1986).
- c) J. Pranata, D.A. Dougherty, *J.Am.Chem.Soc.* **109**, 1621 (1987).
- d) R. Jain, M.B. Sponsler, F.D. Coms, D.A. Dougherty, *J.Am.Chem.Soc.* **110**, 1356 (1988) und dort zit. Lit.
63. J.S. Miller, A.J. Epstein, W.M. Reiff, *Chem.Rev.* **1988**, 88, 201.
64. E. Dormann, M.J. Nowak, K.A. Williams, R.O. Angus, jr., F. Wudl, *J.Am.Chem.Soc.* **109**, 2594 (1987).
65. T.J. LePage, R. Breslow, *J.Am.Chem.Soc.* **109**, 6412 (1987).
66. a) H.M. McConnell, *J.Chem.Phys.* **39**, 1910 (1963).
- b) P.L. Nordio, Z.G. Soos, H.M. Connell, *Ann.Rev.Phys.Chem.* **17**, 237 (1966).
67. R. Breslow, *Pure Appl.Chem.* **54**, 927 (1982).
68. R. Breslow, P. Maslak, J.S. Thomaidēs, *J.Am.Chem.Soc.* **106**, 6453 (1984).
69. R. Breslow, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **125**, 261 (1985).
70. H. Glöckner, Dissertation, Universität München, 1986.
71. a) R. Binder, Dissertation, Universität München, 1986.

- b) R. Gompper, R. Binder, H.-U. Wagner, *Tetrahedron Lett.* **27**, 691 (1986).
72. J.S. Miller, J.C. Calabrese, H. Rommelmann, S.R. Chittipeddi, J.H. Zhang, W.R. Reiff, A.J. Epstein, *J.Am.Chem.Soc.* **109**, 769 (1987).
73. P. Gund, *J.Chem.Educ.* **49**, 100 (1972).
74. a) J. Klein, *Tetrahedron* **39**, 2733 (1983).
b) T. Clark, D. Wilhelm, P.v.R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **23**, 3547 (1982).
75. I. Agranat, A. Skancke, *J.Am.Chem.Soc.* **107**, 867 (1985).
76. K. Schötz, T. Clark, H. Schaller, P.v.R. Schleyer, *J.Org.Chem.* **49**, 735 (1984).
77. E. Meinetsberger, A. Schöffner, H. Behringer, *Synthesis* **1977**, 802.
- 78.a) G. Barnikow, G. Strickmann, *Chem.Ber.* **100**, 1428 (1967).
b) K. Hartke, R. Hoffmann, *Liebigs Ann.Chem.* **483** (1980).
79. G. Steimecke, H.-J. Sieler, R. Kirmse, W. Dietzsch, E. Hoyer, *Phosphorus and Sulfur* **12**, 237 (1982).
- 80.a) P.S. Landis, *Chem.Rev.* **65**, 237 (1965).
b) C.Th. Pedersen, *Adv.Heterocycl.Chem.* **31**, 63 (1982) und dort zit. Lit.
- 81.a) E. Klingsberg, *J.Org.Chem.* **28**, 529 (1963).
b) H. Prinzbach, E. Futterer, A. Lüttringhaus, *Angew.Chem.* **78**, 492 (1966);
c) J. Faust, H. Spies, R. Mayer, *Z.Chem.* **7**, 275 (1967).
d) C. Bouillon, J. Vialle, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, **4560** (1968).
- 82.a) R. Mayer, K. Gewald, *Angew.Chem.* **79**, 298 (1967);
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **6**, 294 (1967).
b) R. Gompper, B. Wetzels, W. Elser, *Tetrahedron Lett.* **53**, 5519 (1968).
83. D. Barillier, P. Rioult, J. Vialle, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, **659** (1977).

84. B.S. Pedersen, S. Scheibye, N.H. Nilsson, S.-O. Lawesson, *Bull.Soc.Chim.Belg.* **87**, 223 (1978).
85. R.A. Cherkasov, G.A. Kuttyrev, A.N. Pudovik, *Tetrahedron* **41**, 2567 (1985).
- 86.a) J.V. Backes, R.W. West, M.A. Witeley, *J.Chem.Soc.* **119**, 359 (1921).
- b) J.M. Kisenyi, G.R. Willey, M.G.B. Drew, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1073.
- c) M.G.B. Drew, J.M. Kisenyi, G.R. Willey, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1727.
- 87.a) A. Reissert, A. More, *Ber.dtsch.Chem.Ber.* **39**, 3298 (1906).
- b) G. Barnikow, V. Kath, D. Richter, *J.Prakt.Chem.* **30**, 63 (1965).
- 88.a) S.M. McElvain, J.P. Schroeder, *J.Am.Chem.Soc.* **71**, 40 (1949).
- b) K. Hartke, H. Hoppe, *Chem.Ber.* **107**, 3121 (1974).
- c) R. Pinner in *Die Imidoether und ihre Derivate*, R. Oppenheim, Berlin 1982.
- 89.a) B. Brähler, J. Reese, R. Zimmermann, *Angew.Chem.* **74**, 68 (1962); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1**, 402 (1962).
- b) F. Dutron-Woitrin, R. Merenyl, H.G. Viehe, *Synthesis* **1985**, 77.
- 90.a) Z. Janousek, H.G. Viehe, *Angew.Chem.* **83**, 615 (1971); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **10**, 574 (1971).
- b) L.E. Oliver, S.C. Chang, R.T. Brown, J.B. Stokes, A.B. Borkovec, *J.Med.Chem.* **15**, 315 (1972).
- 91.a) U. Schmidt, *Chem.Ber.* **92**, 1171 (1959).
- b) K.A. Jensen, H.R. Baccaro, O. Buchardt, *Acta Chem.Scand.* **17**, 163 (1963).
92. K. Hartke, R. Hoffmann, *Liebigs Ann.Chem.* **1977**, 1743.
93. H. Lehr, W. Guex, H. Erlenmeyer, *Helvetica* **28**, 1281 (1945).
- 94.a) R. Gompper, W. Töpfl, *Chem.Ber.* **95**, 2861, 2871 (1962).
- b) R. Gompper, E. Kutter, *Chem.Ber.* **98**, 2825 (1965).

- c) R. Gompper, R. Schäfer, *Chem.Ber.* **100**, 591 (1967).
- d) R. Gompper, H.-U. Wagner, E. Kutter, *Chem.Ber.* **101**, 4144 (1968).
- 95. K.A. Jensen, L. Henriksen, *Acta Chem.Scand.* **22**, 1107 (1968).
- 96.a) R.K. Dieter, *Tetrahedron* **42**, 3029 (1986).
- b) R.T. Chakrasali, H. Ila, H. Junjappa, *Synthesis* **1988**, 453.
- 97. K.K. Nikon Nokyaku, D.O.S. 2 365 511, 1975.
- 98. E. Campaigne, R.D. Hamilton, *J.Org.Chem.* **29**, 1712 (1964).
- 99. L.R. Melby, H.D. Hartzler, W.A. Sheppard, *J.Org.Chem.* **19**, 2456 (1974).
- 100. C.S. Schneider, Dissertation, Universität München, 1977.
- 101. H. Böhme, W. Kruck, *Liebigs Ann.Chem.* **1977**, 1291.
- 102.a) H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H.J. Sasse, H. Schrodtt, J. Spille, *Chem.Ber.* **89**, 2060 (1956).
- b) H. Meerwein, *Org.Synth.* **46**, 113 und 120 (1966).
- 103. D. Lloyd, R.H. McDougall, D.R. Marshall, *J.Chem.Soc.* **3785** (1965).
- 104. G. Glas, Dissertation, Universität München, 1988.
- 105. N. Lozach, M. Stavaux, *Adv.Heterocycl.Chem.* **27**, 151 (1980).
- 106. E. Campaigne, R.D. Hamilton,
und dort zit. Lit.
- 107. W. Walter, J. Curts, *Ann.* **649**, 88 (1961).
- 108. G. Barnikow, *Chem.Ber.* **100**, 1389 (1967).
- 109.a) L. Menabue, G.C. Pellacani, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* **455** (1976).
- b) R.L. Martin, A.F. Masters, *Inorg.Chem.* **1**, 885 (1975).
- 110. G. Kiel, U. Reuter, G. Gattow, *Chem.Ber.* **107**, 2569 (1974).
- 111.a) T. Mukaiyama, S. Aizawa, T. Yamaguchi, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **40**, 2641 (1967).
- b) H. Yoshida, T. Yao, T. Ogata, S. Inokawa,
Bull.Chem.Soc.Jpn. **49**, 3128 (1976).
- c) N.A. Bunina, M.L. Petrov, *Zh.Org.Khim.* **16**, 11 (1980).
- 112. E. Campaigne, R.D. Hamilton, *Quart.Rep.Sulf.Chem.* **5**, 275 (1970).

113. A. Hordvik, *Acta Chem.Scand.* **19**, 1039 (1965).
- 114.a) L. Horner, H. Lund in *Organic Electrochemistry*, (Herausg. M.M. Baizer, H. Lund) Verlag M. Dekker, Kap. 22, New York 1983.
 - b) D. Kunz, H. Hartmann, R. Mayer, *Z.Chem.* **9**, 60 (1969).
- 115.a) J. Fabian, H. Hartmann, *Tetrahedron* **29**, 2597 (1973).
 - b) J. Fabian, H. Hartmann, K. Fabian, *Tetrahedron* **29**, 2609 (1973).
 - c) E. Kottmair, Dissertation, Universität München, 1982.
116. E. Klingsberg, A.M. Schreiber, *J.Am.Chem.Soc.* **84**, 2941 (1962).
- 117.a) J. Fabian, H. Hartmann in *Light Absorption of organic Colorants*, S. 162-197, Springer, Berlin 1980.
 - b) D. Lloyd, H. McNab, *Angew.Chem.* **88**, 496 (1976);
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **15**, 459 (1976).
118. J. Fabian, K. Fabian, H. Hartmann, *Theoret.Chim.Acta* **12**, 319 (1968).
119. H.-U. Wagner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 120.a) R. Gompper, *Angew.Chem.* **100**, im Druck.
 - b) U. Norinder, O. Wennerström, *Tetrahedron* **41**, 713 (1985).
 - c) A. Minsky, A.Y. Meyer, M. Rabinovitz, *Tetrahedron* **41**, 785 (1985).
 - d) O. Wennerström, U. Norinder, *Acta Chem.Scand.* **40B**, 328 (1986).
121. K. Reiß, Dissertation, Universität München, 1978.
122. K. Fabian, H. Hartmann, J. Fabian, R. Mayer, *Tetrahedron* **27**, 4705 (1971).
123. R. Mayer, J. Fabian, H. Viola, L. Jakisch, *Phosphorus Sulfur* **31**, 109 (1987).
124. J. Teste, R. Lefevre, *Bull.Soc.Chim.Fr.* **4027**, 1966.
- 125.a) C. Trebaul, *Bull.Soc.Chim.Fr.* **5**, 1840 (1972).
 - b) C. Trebaul, *Bull.Soc.Chim.Fr.* **2**, 721 (1973).
 - c) K. Gewald, *J.Prakt.Chem.* **31**, 214 (1966).
 - d) M. Yokoyama, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **43**, 2938 (1970).

- 126.a) A. Reiter, P. Hansen, H.-U. Kibbel, *Z.Chem.* **17**, 134 , 221 (1977).
b) M. Yokoyama, T. Shiraishi, H. Hatanaka, K. Ogata,, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1985**, 1704.
- 127.a) B. Speiser, *Chem.Unserer Zeit* **15**, 62 (1981).
b) M. Feldmann, E. Koberstein, *Chemie Technik* **6**, 517 (1977).
c) J. Heinze, *Angew.Chem.* **96**, 823 (1984);
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **23**, 831 (1984).
128. R.S. Nicholson, I. Shain, *Anal.Chem.* **36**, 706 (1964).
- 129.a) A. Streitwieser jr., *Molecular Orbital Theorie for Organic Chemists*, Wiley, New York 1961, S. 175.
b) G. Briegleb, *Angew.Chem.* **76**, 326 (1964).
- 130.a) A. Streitwieser jr., *J.Phys.Chem.* **66**, 368 (1962).
b) M.J.S. Dewar, J.A. Hashmall, N. Trinajstic, *J.Am.Chem.Soc.* **92**, 5555 (1970).
c) L.L. Miller, G.D. Nordblum, E.A. Mayeda, *J.Org.Chem.* **37**, 916 (1971).
- 131.a) A. Holey, J. Krupicka, Z. Arnold, *Coll.Czech.Chem.Comm.* **30**, 4127 (1965).
b) S. Bacher, Dissertation, Universität München, 1984.
c) A.J. Fry, P.C. Fox, *Tetrahedron* **42**, 5255 (1986).
d) A. Mehlhorn, J. Fabian, R. Mayer, *Z.Chem.* **5**, 21 (1965).
132. R. Guggenberger, Dissertation, Universität München, 1985.
- 133.a) A. Zweig, A.K. Hoffmann, *J.Org.Chem.* **30**, 3997 (1965).
b) W.M. Moreau, K. Weiss, *J.Am.Chem.Soc.* **88**, 209 (1966).
c) R. Mayer, H. Hartmann, J. Fabian, A. Mehlhorn, *Z.Chem.* **7**, 209 (1967).
134. A. Astruc, M. Astruc, D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, *Collect.Czech.Chem.Comm.* **39**, 861 (1974).
135. A. Darchen, P. Berthelot, C. Vaccher, M.N. Viana, M. Debaert, J.L. Burgot, *J.Heterocycl.Chem.* **23**, 1603 (1986).
136. C.Th. Pedersen, V.D. Parker, *Tetrahedron Lett.* **771** (1972).
137. D. Gonbeau, C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, *Tetrahedron* **29**, 3599 (1973).

138. B.J. Lindberg, S. Högberg, G. Malmsten, J.E. Bergmark, O. Nilsson, S.E. Karlsson, A. Fahlman, U. Gelius, R. Pinel, M. Stavaux, Y. Mollier, N. Lozach, *Chemica Scripta* **1**, 183 (1971).
139. R.A.W. Johnstone, S.D. Ward, *Tetrahedron* **25**, 5485 (1969).
140. M. Pulst, S. Steingrüber, E. Kleinpeter, *Z.Chem.* **17**, 93 (1977).
- 141.a) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, S. 27, Thieme, Stuttgart 1979.
- b) H. Zollinger, *Color Chemistry*, S. 17, VCH Verlag, Weinheim 1987.
142. siehe Lit. 117a, S. 190.
143. R. Mertz, Dissertation, Universität München, 1983.
144. J. Fabian, *J.Prakt.Chem.* **320**, 361 (1978).
- 145.a) R. Radeglia, S. Dähne, *J.Mol.Structure* **5**, 399 (1970).
- b) J. Griffiths, *Colour and Constitution of Organic Molecules*, Academic Press, London 1976, S. 140ff.
146. C.Th. Pedersen, J. Møller, *Acta Chem.Scand.* **26**, 250 (1972).
- 147.a) C.Th. Pedersen, L. Huaman, R. Pinel, J. Møller, *Acta Chem.Scand.* **26**, 1305 (1972).
- b) C.Th. Pedersen, M. Tsavaux, J. Møller, *Acta Chem.Scand.* **26**, 3875 (1972).
- c) C.Th. Pedersen, N. Loayza, J. Møller, *Acta Chem.Scand.* **26**, 565 (1972).
- 148.a) G.J. Martin, M.L. Martin, S. Odier, *Org.Magn.Reson.* **7**, 2 (1975).
- b) M. Michalik, K. Peseke, *J.Prakt.Chem.* **329**, 705 (1987).
- 149.a) S. Dähne, *Science* **199**, 1163 (1978).
- b) J. Fabian, A. Mehlhorn, *Theochem.* **18**, 17 (1984).
- 150.a) H. Fritz, P. Hug, H. Sauter, T. Winkler, S.-O. Lawesson, B.S. Pedersen, S. Scheibye, *Org.Magn.Reson.* **16**, 36 (1981).
- b) H.-O. Kalinowski, H. Kessler, *Angew.Chem.* **86**, 43 (1974); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **13**, 90 (1974).
- 151.a) A.A. El-Barbary, S.-O. Lawesson, *Tetrahedron* **37**, 2641 (1981).

- b) N. Plavac, I.W.J. Still, M.S. Chanhan, D.M. McKinnon, *Can.J.Chem.* **53**, 836 (1975).
- c) H.-U. Wagner, B. Bischoff, unveröffentlichte Ergebnisse.
- d) E. Kleinpeter, M. Pulst, *J.Prakt.Chem.* **322**, 575 (1980).
- e) S. Scheibye, A.A. El-Barbary, S.-O. Lawesson, *Tetrahedron* **38**, 3753 (1982).
- f) A.A. El-Barbary, K. Clausen, S.-O. Lawesson, *Tetrahedron* **36**, 3309 (1980).
- 152.a) B.V. Joffe, V.S. Stopskii, *Zh.Organ.Khim.* **4**, 1504 (1968).
- b) F. Boberg, W.V. Gentzkow, *Liebigs Ann.Chem.* **1973**, 247.
- 153.a) E. Kleinpeter, M. Pulst, *Z.Chem.* **18**, 220 (1978).
- b) E. Kleinpeter, M. Pulst, *Org.Magn.Reson.* **9**, 308 (1977).
- c) E. Kleinpeter, M. Pulst, *J.Prakt.Chem.* **319**, 1003 (1977).
- d) A. Mannschreck, *Angew.Chem.* **77**, 1032 (1965);
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **4**, 985 (1965).
- 154. A. Krebs, *Tetrahedron Lett.* **22**, 1901 (1971).
- 155. Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse danke ich Herrn K. Polborn recht herzlich.
- 156. F. Wudl, G. Srdanov, B. Rosenau, D. Wellman, K. Williams, S.D. Cox, *J.Am.Chem.Soc.* **110**, 1316 (1988).
- 157.a) L.K. Hansen, A.J. Hordvik, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1974**, 800.
- b) J.P. Brown, T.B. Gay, *J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1*, **1974**, 866.
- 158.a) A. Dibo, M. Stavaux, N. Lozach, A. Hordvik, *Acta Chem.Scand.* **B39**, 103 (1985).
- b) S. Wang, J.P. Fackler, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1988**, 22.
- c) A. Hordvik, *Quart.Rep.Sulf.Chem.* **5**, 21 (1970).
- d) N. Lozach, *Adv.Heterocycl.Chem.* **13**, 213 (1971).
- 159. K. Mizumoto, H. Kawai, K. Okada, M. Oda, *Angew.Chem.* **98**, 930 (1986); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **25**, 930 (1986).
- 160. R. Mayer, S. Scheithauer, D. Kunz, *Chem.Ber.* **99**, 1393 (1966).
- 161.a) H. Kuhn, *Angew.Chem.* **71**, 93 (1959).

- b) H. Kuhn, *Fortschr.Chem.Org.Naturstoffe* **16**, 170 (1958).
- c) H. Kuhn, *Fortschr.Chem.Org.Naturstoffe* **17**, 404 (1959).
- 162. D. Leaver, M. McKinnon, W.A.H. Robertson, *J.Chem.Soc.* **32** (1965).
- 163. H. Schubert, I. Bast, M. Regitz, *Synth.Comm.* **1983**, 661.
- 164.a) J. Liebscher, H. Hartmann, *J.Prakt.Chem.* **318**, 705 (1976).
- b) G. Ege, H.O. Frey, E. Schuck, *Synthesis* **1979**, 376.
- c) K. Peseke, *J.Prakt.Chem.* **323**, 499 (1981).
- d) R. Gompper, W. Elser, *Liebigs Ann.Chem.* **725**, 72 (1969).
- 165.a) L.V. Timokhina, V.A. Usov, M.G. Voronkov, *J.Org.Chem.* **20**, 1228 (1984).
- b) V.A. Usov, L.V. Timokhina, M.G. Voronkov, *Russ.Chem.Rev.* **55**, 1003 (1986).
- c) L.V. Timokhina, V.A. Usov, M.G. Voronkov, *Zh.Org.Khim.* **14**, 2226 (1978).
- 166. K.A. Abbas, J.T. Edward, *J.Can.Chem.* **63**, 3075 (1985).
- 167. G.C. Papavassiliou, *Chemica Scripta* **25**, 167 (1985).
- 168. H. Nöth, A. Kendrick, B. Stala, W. Storch, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.* im Druck.
- 169. R.R. Schumaker, *J.Am.Chem.Soc.* **99**, 5521 (1977).
- 170.a) B.K. Bandlish, H.J. Shine, *J.Org.Chem.* **42**, 561 (1977).
- b) G.A. Olah, M. Arvanaghi, L. Ohanessian, G.K. Surya Prakash, *Synthesis* **1984**, 785.
- 171.a) A.A. El-Barbary, K. Clausen, S.-O. Lawesson, *Tetrahedron* **36**, 3309 (1980).
- b) F. Saczewski, H. Foks, *Synth.Comm.* **1986**, 751.
- 172. H.O. Kalinowski, S. Berger, S.Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart S.354, 1984.
- 173.a) G. L'abbé, *J.Heterocycl.Chem.*, **21**, 627 (1984).
- b) M. Wahren, *Z.Chem.* **9**, 241 (1969).
- c) R. Huisgen, *Angew.Chem.* **92**, 979 (1980); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **19**, 947 (1980).
- 174. Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse danke ich Herrn H. Nöth recht herzlich.
- 175. J.Bader, *Helv.Chim.Acta* **51**, 1409 (1968).

- 176.a) S. Brownstein, E.J. Gabe, L. Prasad, *Can.J.Chem.* **61**, 1410 (1983).
- b) W.S. Sheldrick, R. Knorr, H. Polzer, *Acta Cryst.* **B35**, 739 (1979).
- c) H.A. Staab, Th. Saupe, *Angew.Chem.* **100**, 895 (1988).
177. E. Oeser, *Chem.Ber.* **107**, 627 (1974).
- 178.a) E. Champaigne, R.D. Hamilton, *J.Org.Chem.* **29**, 2877 (1964).
- b) C. Paulmier, Y. Mollier, N. Lozach, *Bull.Soc.Chim.Fr.* **2463** (1965).
- c) R. Mayer, S. Scheithauer in *Topics in Sulfur Chemistry*, S. 146, 147, 160, Thieme, Stuttgart 1979.
- 179.a) J. Maignan, J. Viaille, *Bull.Soc.Chim.Fr.* **1973** (1973).
- b) E. Uhlemann, K.-H. Uteg, B. Zöllner, *Z.Chem.* **10**, 468 (1970).
- 180.a) K. Hartke, T. Kissel, J. Quante, R. Matusch, *Chem.Ber.* **113**, 1898 (1980).
- b) E. Fanghänel, *Z.Chem.* **7**, 58 (1967).
- 181.a) F. DiNinno, E.V. Linek, *J.Org.Chem.* **44**, 3271 (1979).
- b) S. Masson, V. Mothes, A. Thuillier, *Tetrahedron* **40**, 1573 (1984).
- 182.a) C. Andrien, Y. Mollier, N. Lozach, *Bull.Soc.Chim.Fr.* **2457** (1965).
- b) I.W.J. Still, S.K. Hasan, K. Turnbull, *Can.J.Chem.* **56**, 1423 (1978).
183. J.G. Dingwall, D.H. Reid, *Chem.Comm.* **1968**, 863.
184. U. Berg, R. Gallo, J. Metzger, *J.Org.Chem.* **41**, 2621 (1976).
185. E. Klingsberg, *J.Am.Chem.Soc.* **83**, 2934 (1961).
186. S. Scheithauer, R. Mayer, *Chem.Ber.* **100**, 14 (1966).
187. H. Davy, *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.* **1982**, 457.
188. F. Wudl, G. Srdanov, B. Rosenau, D. Wellman, K. Williams, S.D. Cox, V. Yoon, *Pure Appl.Chem.* **59**, 975 (1987).
189. Autorenkollektiv, *Organikum*, 13. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.
190. G.W.H. Cheeseman, *J.Chem.Soc.* **1955**, 3308.

F Anhang

Atomparameter von 60f (s. Kapitel 1.4.5)

Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
.9637 .0001	1.0000 .0000	.0298 .0004	.0416 .0008	.0366 .0005	-.0046 .0006	.0043 .0004	-.0021 .0007
.9190 .0001	1.0000 .0000	.0409 .0005	.0402 .0008	.0256 .0004	-.0014 .0006	.0100 .0004	.0006 .0007
1.3859 .0001	1.0000 .0000	.0731 .0008	.0334 .0008	.0365 .0005	-.0030 .0006	-.0018 .0005	-.0125 .0008
1.2378 .0001	1.0000 .0000	.0513 .0006	.0795 .0014	.0627 .0007	-.0131 .0009	.0367 .0006	-.0064 .0009
1.1255 .0003	1.0000 .0000	.0389 .0015	.0476 .0032	.0384 .0015	.0028 .0023	.0196 .0013	.0035 .0026
1.0978 .0004	1.0000 .0000	.0304 .0016	.0295 .0029	.0270 .0016	.0013 .0022	.0066 .0013	.0011 .0025
1.1992 .0003	1.0000 .0000	.0332 .0016	.0273 .0030	.0236 .0015	-.0014 .0019	.0064 .0013	-.0021 .0023
1.1502 .0004	1.0000 .0000	.0438 .0019	.0326 .0032	.0328 .0017	-.0025 .0022	.0159 .0016	.0015 .0027
1.2606 .0005	1.0000 .0000	.0379 .0021	.1036 .0068	.0523 .0024	.0125 .0040	.0158 .0019	.0156 .0040
1.0014 .0005	1.0000 .0000	.0522 .0023	.0935 .0061	.0509 .0023	-.0032 .0040	.0335 .0021	-.0011 .0042
1.3551 .0004	1.0000 .0000	.0379 .0020	.0316 .0030	.0273 .0019	-.0015 .0021	.0055 .0016	-.0016 .0023
1.4569 .0003	1.0000 .0000	.0642 .0022	.0376 .0026	.0226 .0015	-.0026 .0021	.0112 .0015	-.0019 .0027
1.4317 .0005	1.0000 .0000	.0818 .0038	.0475 .0044	.0371 .0022	.0036 .0027	.0102 .0024	-.0144 .0036
1.6116 .0005	1.0000 .0000	.1565 .0061	.0584 .0057	.0322 .0022	-.0014 .0032	.0345 .0031	-.0054 .0058

Atomparameter von 123 (s. Kapitel 2.2.2.1)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	43(1)	66(1)	60(1)	1(1)	-8(1)	5(1)
S(2)	47(1)	66(1)	61(1)	-2(1)	5(1)	7(1)
C(3)	43(2)	46(2)	47(2)	3(2)	2(2)	-5(2)
C(4)	42(2)	47(2)	39(2)	3(2)	-0(2)	-7(2)
C(5)	40(2)	47(2)	45(2)	4(2)	-1(2)	-5(2)
C(6)	43(2)	42(2)	40(2)	1(2)	-2(2)	-11(2)
N(7)	42(2)	57(2)	36(2)	1(2)	-2(1)	1(2)
C(7a)	42(2)	50(3)	46(2)	-2(2)	2(2)	-2(2)
C(8)	45(2)	67(3)	51(2)	-6(2)	4(2)	-0(2)
C(9)	50(3)	59(3)	73(3)	-12(2)	15(2)	2(2)
C(10)	44(2)	65(3)	85(3)	-5(3)	-7(2)	8(2)
C(11)	50(2)	58(3)	51(2)	-4(2)	-7(2)	5(2)
C(11a)	43(2)	45(2)	43(2)	3(2)	-4(2)	-3(2)
N(14)	39(2)	67(2)	37(2)	2(2)	-6(1)	2(2)
C(14)	46(2)	50(3)	41(2)	3(2)	-6(2)	6(2)
C(15)	49(2)	72(3)	46(2)	3(2)	1(2)	3(2)
C(16)	71(3)	87(4)	50(3)	8(2)	11(2)	4(3)
C(17)	69(3)	102(4)	43(2)	-1(2)	-11(2)	20(3)
C(18)	50(3)	104(4)	61(3)	-9(3)	-21(2)	-9(3)
C(19)	51(2)	85(4)	49(2)	5(2)	-7(2)	-12(3)
S(12)	46(1)	62(1)	35(1)	1(1)	-4(1)	-1(1)
S(13)	58(1)	82(1)	43(1)	-6(1)	6(1)	3(1)
S(21)	57(1)	64(1)	41(1)	-8(1)	-13(1)	5(1)
S(22)	61(1)	75(1)	49(1)	-15(1)	-4(1)	13(1)
C(23)	45(2)	59(3)	47(2)	-3(2)	-2(2)	-3(2)
C(24)	37(2)	47(2)	42(2)	-3(2)	-3(2)	-1(2)
C(25)	40(2)	45(2)	39(2)	3(2)	-2(2)	-0(2)
C(26)	35(2)	44(2)	37(2)	4(2)	-4(2)	-4(2)
N(27)	40(2)	43(2)	36(2)	-0(1)	-10(1)	-1(2)
C(27a)	43(2)	44(2)	40(2)	3(2)	-5(2)	-4(2)
C(28)	50(2)	50(3)	47(2)	-0(2)	-7(2)	1(2)
C(29)	71(3)	48(3)	46(2)	-5(2)	-5(2)	-5(2)
C(30)	77(3)	57(3)	43(2)	-2(2)	-20(2)	-15(2)
C(31)	55(3)	65(3)	47(2)	1(2)	-18(2)	-3(2)
C(31a)	49(2)	48(2)	38(2)	2(2)	-5(2)	-6(2)
S(32)	41(1)	65(1)	47(1)	-4(1)	-12(1)	5(1)
N(34)	40(2)	59(2)	36(2)	-3(2)	-10(1)	0(2)
C(34)	38(2)	40(2)	34(2)	-0(2)	-7(2)	1(2)
C(35)	52(2)	49(3)	35(2)	4(2)	-2(2)	0(2)
C(36)	40(2)	58(3)	53(2)	-2(2)	4(2)	2(2)
C(37)	44(2)	56(3)	52(2)	-2(2)	-11(2)	5(2)
C(38)	55(2)	70(3)	37(2)	10(2)	-8(2)	5(2)
C(39)	43(2)	59(3)	44(2)	6(2)	1(2)	-3(2)
S(33)	50(1)	84(1)	76(1)	-18(1)	-11(1)	19(1)

Atomparameter von 124 (s. Kapitel 2.2.4.4)

X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	J13	L12
.4153 .0001	.2040 .0002	.3995 .0001	1.0000 .0000	.0350 .0006	.0597 .0008	.0503 .0007	.0677 .0007	-.0051 .0005	-.0071 .0006
.3969 .0001	.4173 .0002	.3253 .0001	1.0000 .0000	.0406 .0006	.0513 .0008	.0637 .0008	.0101 .0007	.0072 .0006	-.0083 .0006
.0059 .0001	.3745 .0002	.2480 .0001	1.0000 .0000	.0465 .0007	.0581 .0008	.0449 .0007	.0130 .0007	-.0020 .0005	.0088 .0006
.1642 .0003	.4430 .0006	.2483 .0002	1.0000 .0000	.0499 .0022	.0468 .0025	.0449 .0023	.0162 .0020	.0077 .0018	.0048 .0019
.2326 .0003	-.0651 .0005	.4120 .0002	1.0000 .0000	.0409 .0019	.0352 .0021	.0383 .0020	.0655 .0017	.0020 .0016	.0033 .0017
-.0709 .0003	.1553 .0005	.3484 .0002	1.0000 .0000	.0300 .0018	.0456 .0023	.0433 .0020	.0011 .0018	.0004 .0015	-.0006 .0017
.0302 .0004	.2279 .0006	.3199 .0002	1.0000 .0000	.0369 .0022	.0338 .0024	.0343 .0022	-.0025 .0020	.0001 .0018	.0028 .0019
.2544 .0004	.1070 .0006	.3853 .0002	1.0000 .0000	.0367 .0022	.0405 .0027	.0287 .0022	-.0019 .0020	.0028 .0017	-.0004 .0020
.2308 .0004	.3590 .0006	.2998 .0002	1.0000 .0000	.0398 .0023	.0365 .0025	.0415 .0025	.0001 .0021	.0094 .0019	.0026 .0020
.1680 .0004	.2245 .0006	.3404 .0002	1.0000 .0000	.0363 .0021	.0322 .0023	.0309 .0021	-.0016 .0019	.0025 .0017	.0014 .0019
.3378 .0004	-.1571 .0007	.4591 .0002	1.0000 .0000	.0486 .0026	.0542 .0033	.0515 .0029	.0154 .0025	-.0030 .0022	.0087 .0024
.1253 .0004	-.2007 .0007	.3851 .0002	1.0000 .0000	.0473 .0026	.0351 .0026	.0651 .0031	-.0043 .0025	-.0013 .0023	-.0062 .0022
-.0658 .0004	.1483 .0007	.4221 .0002	1.0000 .0000	.0450 .0025	.0597 .0032	.0386 .0025	.0014 .0024	.0071 .0019	.0008 .0024
-.2237 .0004	.1652 .0008	.3126 .0002	1.0000 .0000	.0337 .0023	.0726 .0038	.0623 .0031	.0008 .0029	-.0123 .0022	-.0068 .0025
-.2678 .0005	-.3534 .0009	.4211 .0003	1.0000 .0000	.0390 .0029	.0523 .0037	.0670 .0040	-.0045 .0032	-.0003 .0027	-.0054 .0028
-.1886 .0003	-.3643 .0006	.4792 .0002	1.0000 .0000	.0977 .0026	.1539 .0039	.1003 .0027	-.0193 .0027	-.0444 .0021	-.0064 .0026
-.3413 .0003	-.1831 .0005	.4209 .0002	1.0000 .0000	.0994 .0026	.0663 .0024	.1511 .0034	.0043 .0024	.0393 .0024	.0202 .0020
-.1916 .0003	-.3459 .0005	.3698 .0002	1.0000 .0000	.1152 .0028	.0926 .0027	.1255 .0029	-.0223 .0024	.0681 .0024	-.0238 .0023
-.3480 .0003	-.5160 .0006	.4148 .0002	1.0000 .0000	.0694 .0026	.0714 .0027	.1105 .0029	.0054 .0024	-.0027 .0024	-.0260 .0026

Lebenslauf

Name: Waltraud Anna Breimaier

Geburtsdatum: 18. Juni 1957

Geburtsort: Landshut

Eltern: Oskar Breimaier und Anna Sedlmayr,
geb. Remböck

Schulausbildung: Sept. 1963 bis Juli 1967: Besuch der Grund-
schule in Zangberg
Sept. 1967: Übertritt an das Neusprachl. Gym-
nasium der Engl. Fräulein in Altötting
Sept. 1970: Wechsel an das Ruperti-Gymnasium
in Mühldorf
Mai 1977 Abitur

Studium: Nov. 1977: Beginn des Chemiestudiums an der
Ludwig-Maximilians-Universität München
Juli 1980: Diplomvorprüfung
Febr. 1983: Diplomhauptprüfung
April 1983 bis Febr. 1984 Diplomarbeit unter
Anleitung von Prof. Dr. R. Gompper an der
Ludwig-Maximilians-Universität München
Mai 1984 bis Jan. 1988: Doktorarbeit unter
Anleitung von Prof. Dr. R. Gompper an der
Ludwig-Maximilians-Universität München

Berufstätigkeit: Mai 1984 bis April 1988: Tätigkeit als
wissenschaftlicher Angestellter auf Zeit am
Institut für Organische Chemie der
Universität München

